

THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'École Polytechnique
Spécialité Chimie

par

Thibault Cheisson

Synthèse et réactivité de complexes à ligand iminophosphorane : des métaux de transition aux actinides

Soutenue le 28 Septembre 2015 à l'École Polytechnique devant le jury constitué de :

Christian Bruneau	Ingénieur de recherche, Université de Rennes 1	Président
Noël Lugan	Directeur de recherche, LCC de Toulouse	Rapporteur
Jean-Pierre Djukic	Directeur de recherche, Université de Strasbourg	Rapporteur
Jean-Claude Berthet	Ingénieur-Chercheur, CEA de Saclay	Examineur
Corinne Gosmini	Directrice de recherche, École Polytechnique	Examinatrice
Audrey Auffrant	Chargée de recherche, École Polytechnique	Directrice de thèse

Remerciements

Je tiens à remercier tout d'abord l'ensemble des membres de mon jury pour avoir accepté de juger mes travaux. Je remercie M. Christian Bruneau de l'avoir présidé ; M. Jean-Claude Berthet pour sa connaissance des éléments-f, ainsi que sa relecture attentive. Enfin, je remercie MM. Jean-Pierre Djukic et Noël Lugan pour leur travail de rapporteur et leur expertise, en particulier au regard des calculs théoriques et de la cristallographie.

Je souhaite ensuite remercier tout particulièrement ma directrice de thèse Audrey Auffrant. Ce travail est le fruit de notre interaction, de son enthousiasme et de sa motivation quotidienne. J'ai eu la chance de pouvoir conduire ce projet relativement librement et ainsi découvrir de nombreux domaines. Ceci n'aurait jamais été possible sans sa bienveillance, ses encouragements et ses nombreux conseils. Je lui souhaite de continuer à faire avancer avec succès ses nombreux projets de recherche avec toujours le même enthousiasme.

Je remercie Corinne Gosmini d'avoir participé à mon jury mais aussi pour avoir dirigé le laboratoire durant une large partie de ma thèse. Sa motivation communicative, son aide pour certaines démarches et sa passion pour le cobalt resteront marquées dans ma mémoire.

J'ai une pensée particulière pour Grégory Nocton avec qui j'ai particulièrement apprécié interagir durant ces trois années. Sa passion pour la chimie est communicative et il m'a permis de découvrir le merveilleux univers des éléments-f. Je retiens ses conseils avisés, son aide pour résoudre de nombreux problèmes mais aussi les moments que nous avons pu partager en dehors du laboratoire. Je lui souhaite beaucoup de réussite pour la suite de sa carrière.

Je remercie aussi l'ensemble des permanents du laboratoire de chimie moléculaire pour leur aide et conseils quotidiens. Je pense ainsi à Duncan Carmichael pour sa connaissance encyclopédique de la chimie du phosphore mais aussi aux permanents « d'en haut » (Stéphane Bouchonnet, Carine Clavaguéra, Gilles Frison, Christophe Genty, Edith Nicol et Gilles Ohanessian) avec lesquels j'ai moins interagi mais qui ont toujours été présents pour répondre à la moindre question. J'ai une pensée particulière pour Sophie Bourcier qui a réalisé les spectres de masses de certain des composés présents dans cette thèse. Je n'oublie pas l'aide précieuse de Johan François, de Françoise Girard et de Thérèse Mérimée pour résoudre des problèmes aussi divers que la découpe d'un poster ou la confection d'un punch. J'ai une pensée pour Elodie Dubois pour sa grande connaissance et ses conseils concernant la chimie organique mais aussi sa patience pour effectuer les demandes de devis et passer les commandes. Je remercie Marie Cordier et Xavier Le Goff pour leur expertise de la diffraction des rayons X et d'avoir assuré l'entretien de la machine. J'ai une pensée toute particulière pour Anne-Florence Eyssautier, la gestionnaire du laboratoire qui m'a grandement simplifié la vie au laboratoire en gérant à merveille les problèmes administratifs, les commandes, j'en passe et des meilleurs mais surtout pour sa bonne humeur quotidienne et communicative. Je leur souhaite à tous beaucoup de réussite et une bonne continuation.

Je remercie aussi François Nief, qui m'a accueilli lors de mon stage de Master lorsqu'il était directeur du laboratoire et qui a aussi appuyé mon projet de thèse par la suite. Je le remercie aussi de son aide pour la RMN et pour ses conseils et histoires concernant aussi bien les lanthanides que le spectromètre.

Je remercie Louis Ricard pour m'avoir énormément appris sur la cristallographie mais aussi pour son investissement sans faille pour le laboratoire.

Je remercie chaleureusement le Pr. Dr. Karsten Meyer et l'ensemble de son équipe (Eva, Madeline, Dominik, Hörx, Stephanie, Julian, Matze and Rosi) pour m'avoir accueilli à Erlangen. Grâce à eux, j'ai passé un très agréable séjour en Allemagne où j'ai pu aussi bien m'initier à la chimie de l'uranium qu'à la dégustation de la bière bavaroise franconienne au Bergkirchweih. *Vielen Danke !*

Je tiens à remercier l'ensemble des étudiants, stagiaires et post-doctorants que j'ai croisés au cours de cette thèse. J'ai en premier lieu une pensée pour les anciens : Elsa, Marie, Philippe, Stéphanie, Phuong-Anh et Hadrien grâce à qui mon arrivée au laboratoire a été très agréable. Je pense aussi à Martin, Xin et Emmanuel avec qui j'ai partagé une première année très agréable. Je remercie chaleureusement les collègues qui m'ont soutenu et aussi supporté au jour le jour durant ces trois années : Éléonore qui a débuté sa thèse en même temps que moi mais aussi Yingxiao, Sophia, Javier, Jorge, Stefie, Arnaud, Deniz et Mathieu. Je leur souhaite à tous de brillamment conclure leur thèse et plein de bonheur pour la suite. J'ai une pensée particulière pour Alice, Aike et Irene avec qui j'ai passé des moments formidables autant au laboratoire qu'en dehors (Lakanal power !). Sans eux, les choses auraient été plus difficiles et je leur souhaite toute la réussite qu'ils méritent pour la fin de leur thèse ainsi que pour la suite !

J'ai une pensée pour les étudiants d'autres laboratoires qui m'ont confié leur cristaux mais aussi pour les bons moments que nous avons pu partager : Quentin, Pierre, Guilhem et Fabien.

Je remercie chaleureusement mes amis extérieurs au laboratoire, trop nombreux pour les citer ici, mais il est vraiment agréable de pouvoir se reposer sur eux afin de sortir un peu la tête du laboratoire. Je les remercie aussi d'être venu m'encourager la jour de ma soutenance.

Je remercie ma famille et presque belle-famille d'avoir eu le courage de venir assister à ma soutenance. Un grand merci à mes parents pour m'avoir (presque) toujours soutenu dans mes choix, sans leurs encouragements et leur éducation, rien de tout ceci n'aurait été possible. J'ai aussi une pensée émue pour mes sœurs, Gaëlle et Mélanie, qui ont toujours été une référence pour moi et qui m'ont toujours encouragé mais aussi remis dans le droit chemin quand il était nécessaire. Sans elles non plus ce travail n'aurait sans doute pas vu le jour. Je remercie aussi leurs conjoints, Laurent et Karl. Enfin je pense très fort à mes trois nièces : Coline, Prune et Margaux.

Pour finir je remercie Sarah qui a enduré pendant trois ans mes coups de mou, mes énervements, mes discours sans doute un peu ennuyants sur la chimie mais qui a toujours su me remonter le moral et me donner le sourire. Merci à toi de m'avoir accompagné et soutenu toutes ses années et promis tu l'auras ton chaton !

Avant Propos

Les travaux présentés dans ce manuscrit de thèse ont été réalisés entre les mois de février 2012 et de juillet 2015 dans le cadre d'un stage de master puis d'un doctorat au Laboratoire de Chimie Moléculaire de l'Ecole Polytechnique (LCM) sous la direction du Dr. Audrey Auffrant. Les travaux portant sur la chimie de l'uranium ont été réalisés dans le cadre d'un stage de deux mois (avril-juin 2015) à l'université Friedrich-Alexander (FAU) d'Erlangen-Nürnberg en Allemagne dans le groupe du Pr. Dr. Karsten Meyer. Les travaux portant sur la chimie des lanthanides divalents a été effectué en collaboration étroite avec le Dr. Grégory Nocton au LCM.

L'ensemble des travaux traite de l'usage en chimie de coordination de ligand contenant la fonction iminophosphorane, généralement associé à une sous-unité pyridine. Le manuscrit se décompose en cinq chapitres distincts. Le premier constitue une étude bibliographique autour de la liaison iminophosphorane et des ligands pinceurs. Le second chapitre s'intéresse à la synthèse de ligands pinceurs symétriques et l'étude de leurs chimie de coordination avec les métaux de transition. Le troisième chapitre est consacré à l'étude de la chimie de coordination de ces ligands pinceurs symétriques avec les éléments f et plus particulièrement l'ytterbium et l'uranium. Le quatrième chapitre traite de la synthèse d'une nouvelle famille de ligand dissymétrique associant une fonction iminophosphorane et une phosphine à une cœur pyridine puis à l'étude de la chimie de coordination et la réactivité de ces espèces. Enfin le dernier chapitre se penche sur l'étude de la chimie de coordination de ligand iminophosphorane incorporant des fonctions phénolates.

Les schémas, figures et tableaux sont numérotés de manière continue. La notation des références bibliographiques est propre à chaque chapitre, et regroupées à la fin de chacun d'eux. La numérotation des molécules est indépendante dans chaque chapitre, les complexes sont généralement désignés par la nomenclature suivante : $[L^XMX_n]$, où L^X désigne un ligand, M un métal et X d'éventuels ligands ancillaires. Les figures ORTEP sont représentées avec des ellipsoïdes thermiques à 50 % de probabilité.

Le manuscrit est rédigé en français, à l'exception de la partie expérimentale rédigée en langue anglaise.

Abréviations utilisées

Ad : Adamantyle

Ch : Chalcogène

COD : 1,5-Cyclooctadiène

COT : Cyclooctatétrène

Cp : Cyclopentadiényle

Cp* : Pentaméthylcyclopentadiényle

Cy : Cyclohexyle

DABCO : 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane

DBU : 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène

DCM : Dichlorométhane

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité

dipp : 2,6-Diisopropylphényle

Et : Éthyle

EtOAc : Acétate d'éthyle

EXAFS : Extended X-Ray Absorption Fine Structure

HMPA : Hexaméthylphosphoramide

HSAB : Hard Soft Acid Base (Theory)

***i*Pr** : *iso*-Propyle

KHMDS : Bis(triméthylsilyl)amidure de potassium

MAO : Méthylaluminoxane

Me : Méthyle

Mes : Mésityle

NHC : Carbène N-hétérocycliques

NHE : Électrode standard à hydrogène

Np : *neo*-Pentyle

Ph : Phényle

ppb : Partie par milliard

ppm : Partie par million

RIS : Réduction Induite Stériquement

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

SCE : Électrode au calomel saturé

SQUID : Superconducting Quantum Interference Device

***t*Bu** : *tertio*-Butyle

THF : Tétrahydrofurane

TME : Transfert Mono-Électronique

tmp : Tétraméthylphospholure

TMS : Triméthylsilyle

TOF : Fréquence de conversion

Tol : Toluène

TS : État de transition

Sommaire

Premier Chapitre : Introduction à la fonction iminophosphorane et aux ligands pinceurs

I.	LES COMPOSES A LIAISON PHOSPHORE-AZOTE	15
1.	Liaison triple $P\equiv N$	15
2.	Liaison simple P-N	15
3.	Liaison double $P=N$	17
4.	Conclusions et terminologie	17
II.	LA FONCTION IMINOPHOSPHORANE	19
1.	Nature électronique de la liaison	19
2.	Conséquences sur la basicité	23
3.	Conséquences sur la chimie de coordination	24
4.	Synthèse : la réaction de Staudinger	25
a.	Mécanisme	25
b.	Phosphoazotures stables	29
c.	Conclusion	30
5.	Synthèses alternatives	30
a.	La réaction d'aza-Mitsunobu ou de Pomerantz	30
b.	La réaction de Kirsanov	31
6.	Réactivité organique	33
a.	Hydrolyse	33
b.	Aza-Wittig	34
c.	Ligation de Staudinger	35
III.	LES LIGANDS PINCEURS	36
1.	Les pinceurs neutres	37
a.	Les ligands CNC	37
b.	Les ligands NNN	38
c.	Les ligands PNP	40
d.	Les ligands PNN	47
2.	Non-innocence et coopération métal-ligand	48
a.	Ligands pinceurs redox-actifs à comportement non-innocent	49
b.	La coopération métal-ligand	51
3.	Les ligands pinceurs iminophosphoranes	61
IV.	OBJECTIFS DE CE TRAVAIL	70

V. BIBLIOGRAPHIE.....	71
------------------------------	-----------

Deuxième Chapitre :

Ligands iminophosphorane pinceurs à cœur lutidine : synthèse et coordination aux métaux de transition

I. SYNTHÈSE DES LIGANDS	83
1. Etat de l'art et approche rétrosynthétique.....	83
2. Synthèse des ligands	85
II. ÉTUDE PRELIMINAIRE DE LA CHIMIE DE COORDINATION.....	92
III. ÉTUDE DES COMPLEXES DE CUIVRE DE L^{PH}	104
1. Synthèse d'un complexe hémilabile de bromure de cuivre(I).....	106
2. Synthèse de complexes cationiques de cuivre(I)	113
3. Oxydation et synthèse de complexe de cuivre(II)	122
4. Applications catalytiques	126
a. Formation d'alcyne-phosphines.....	126
b. Cyclopropanation d'alcènes.....	128
c. Cycloaddition 1,3-dipolaire d'azotures organiques sur des alcynes (« click-chemistry »)	129
IV. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	135
V. BIBLIOGRAPHIE.....	137

Troisième Chapitre :

Ligands iminophosphorane pinceurs à cœur lutidine : coordination aux éléments f

I. INTRODUCTION A LA CHIMIE DES LANTHANIDES ET DES ACTINIDES DE BASSE VALENCE	143
1. Atomistique des éléments f	143
2. Conséquences sur la chimie de coordination.....	145
3. Etat de basse valence des lanthanides et de l'uranium.....	145
a. Les lanthanides divalents : extension progressive.....	145
b. Les lanthanides divalents : réactivité organique.....	147
c. Les lanthanides divalents : chimie organométallique et réactivité.....	149
d. La réduction induite stériquement (RIS).....	151

e. Chimie de coordination et propriétés rédox de l'uranium.....	154
II. COORDINATION DES LIGANDS L^R AVEC LES ELEMENTS F.....	156
1. Chimie de coordination avec les diiodures de lanthanides	156
2. Chimie de coordination avec l'uranium trivalent.....	159
III. ÉTUDE DES LIGANDS L^R AVEC LES METALLOCENES D'YTTERBIUM .	163
1. Chimie de coordination avec [Cp* ₂ Yb(OEt ₂)].....	163
2. Chimie de coordination avec [tmp ₂ Yb(THF)].....	168
3. Conclusions	176
IV. VERS UN TRANSFERT BIELECTRONIQUE : CŒUR PYRAZINE	177
1. Synthèse du ligand	177
2. Réactivité avec l'ytterbium divalent.....	178
a. Ligands phospholures.....	178
b. Ligands cyclopentadiényles	179
3. Conclusion.....	183
V. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	185
VI. BIBLIOGRAPHIE.....	187

Quatrième Chapitre : Synthèse et chimie de coordination de ligands mixtes iminophosphorane-phosphine

I. SYNTHÈSE DE LIGANDS MIXTES.....	193
1. État de l'art et rétrosynthèse	194
2. Synthèse des ligands	195
a. Lithiation sélective : voie A.....	195
b. Voie B' : réaction de Kirsanov et substitution nucléophile.....	197
c. Voie B : réaction de Staudinger et substitution nucléophile.....	197
II. ÉTUDE DE LA CHIMIE DE COORDINATION ET DE LA REACTIVITE DES COMPLEXES DE PALLADIUM DE L^I	207
1. Etude préliminaire avec le nickel(II)	207
2. Complexation avec le palladium(II)	208
3. Etude du phénomène de déaromatisation.....	212
4. Synthèse directe d'un complexe déaromatisé palladium-alkyle	217
5. Réactivité des complexes déaromatisés	219

a. Vis-à-vis des substrats protiques	219
b. Vis-à-vis des boranes	222
III. COMPLEXES DE RUTHENIUM DE L¹ ET L²	227
1. Synthèse de complexe de ruthénium(II) dichlorures	227
a. Complexes du ligand L ¹	227
b. Complexes du ligand L ²	232
2. Réactivité des complexes	234
a. Déaromatisation	234
b. Réaction avec le monoxyde de carbone	237
c. Cationisation	237
d. Formation d'hydruure	238
3. Réactivité d'un complexe hydruure de L ¹	238
IV. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	246
V. BIBLIOGRAPHIE.....	248

Cinquième Chapitre : Synthèse et chimie de coordination de ligands mixtes iminophosphorane-phénolate

I. INTRODUCTION.....	253
II. COORDINATION DE LIGANDS BIDENTES AU NICKEL ET APPLICATION A L'OLIGOMERISATION DE L'ETHYLENE	255
1. Synthèse des ligands et des complexes	256
2. Oligomérisation catalytique de l'éthylène.....	260
III. OXYDATION D'UN COMPLEXE DE CUIVRE DU LIGAND PHOSPHASALEN	263
1. Synthèse du complexe de cuivre(II)	263
2. Oxydation du complexe de cuivre(II)	265
3. Conclusions	267
IV. COMPLEXES DE LIGANDS PHOSPHASALEN A CŒUR PYRIDINE	268
1. Synthèse du ligand	268
2. Coordination aux métaux de transition	270
3. Coordination à l'uranium	272
V. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	278

VI.	BIBLIOGRAPHIE.....	279
------------	---------------------------	------------

Partie Expérimentale

I.	GENERAL CONSIDERATIONS	285
II.	SECOND CHAPTER	286
III.	THIRD CHAPTER.....	297
IV.	FOURTH CHAPTER	305
V.	FIFTH CHAPTER.....	317
VI.	X-RAY CRYSTALLOGRAPHY.....	322
VII.	DFT CALCULATIONS.....	322
VIII.	BIBLIOGRAPHIE.....	323

Premier Chapitre

Introduction à la fonction iminophosphorane et aux ligands pinceurs

I. Les composés à liaison phosphore-azote

Les espèces comportant une liaison (simple ou multiple) phosphore-azote sont courantes en chimie, sans être omniprésentes : une rapide recherche dans la CCDC (Cambridge Crystallographic Data Centre) donne un peu plus de 15000 réponses. Ces espèces peuvent être classées en trois grandes catégories en fonction de la multiplicité de la liaison (Schéma 1). Nous détaillerons rapidement par la suite les composés à triple liaison PN (forme **F**) puis à simple liaison (formes **A**, **B** et **C**) avant de nous intéresser plus en détail aux composés à double liaison PN (forme **D** et **E**), en particulier sur la forme **E** dite des « iminophosphoranes ».

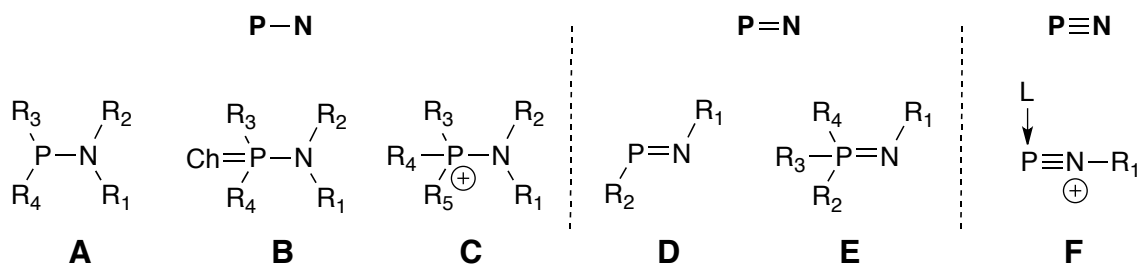


Schéma 1 – Classes de composés en fonction de la multiplicité de la liaison PN

1. Liaison triple $P\equiv N$

De loin les moins courants (17 entrées dans la CCDC), les composés à triple liaison phosphore-azote sont connus sous le nom d'iminophosphénium (forme **F** - Schéma 1). Ce sont des cations dont l'atome de phosphore devenu acide de Lewis doit être stabilisé par la présence d'un ligand donneur (Schéma 2 - gauche et centre).^{1,2} L'équipe de C. Cummins a également synthétisé un fragment $R-N\equiv P$ coordonné à un métal par la réaction entre un phosphore terminal et l'azoture de mésityle.³

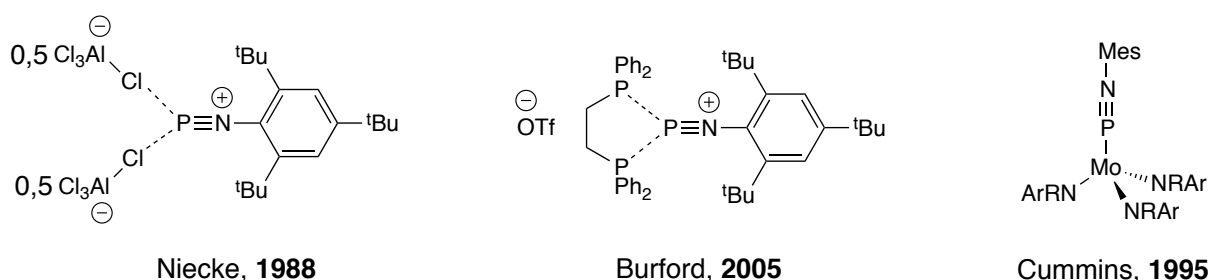


Schéma 2 – Exemples de composés à liaison triple $P\equiv N$

2. Liaison simple $P-N$

Les composés à liaison simple P-N sont les plus abondants (environ 11000 entrées dans la CCDC), au sein desquels se distinguent trois familles ; les aminophosphines (**A**), les dérivés oxydés correspondant (**B**) et les aminophosphoniums (**C**) (Schéma 1). La déprotonation d'aminophosphines

($R_1 = H$) conduit aux phosphinoamides. Il est également possible que R_1 ou R_2 soit un autre groupement phosphine, on parle alors de diphosphinoamine. Ces trois types de composés sont d'excellents ligands et leurs formations, ainsi que leurs chimie de coordination, a fait l'objet d'une revue de P. Dyson et Z. Fei en 2005.⁴

Parmi les exemples les plus récents, le groupe de D. W. Stephan a réalisé la synthèse de complexes d'hafnium capables d'activer le CO_2 via un changement du mode de coordination du ligand (Schéma 3, gauche).⁵ De plus le groupe de C. M. Thomas a isolé des complexes hétéro-bimétalliques de zirconium et cobalt où la présence des deux sites de coordination adjacents au sein du phosphinoamide est exploitée pour former des complexes à liaison multiple métal-métal (Schéma 3, droite).^{6,7}

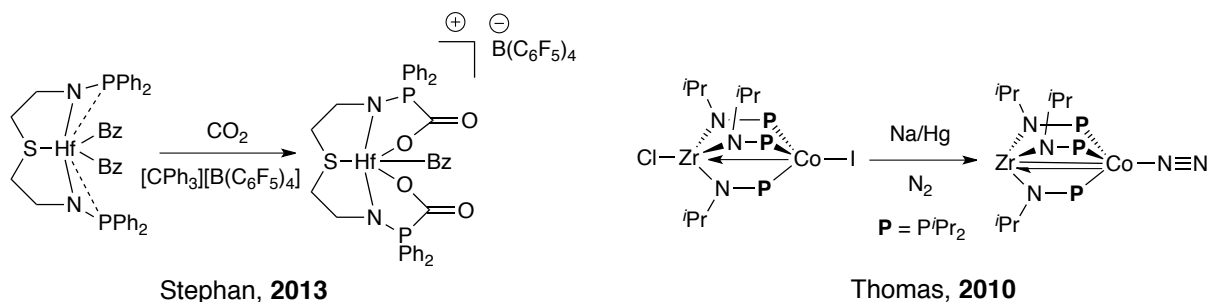


Schéma 3 - Exemples de complexes comportant des ligands phosphinoamides

L'oxydation par des chalcogènes des phosphinoamines conduit à leurs oxydes, sulfures, sélénures ou tellenures respectifs (Forme **B**, Schéma 1) dont quelques exemples de complexes sont décrits dans la revue de P. Dyson.⁴

Les composés de type **C** sont appelés aminophosphoniums (Schéma 4 – gauche). Quand l'azote porte un proton, ce sont les acides conjugués d'espèces portant une double liaison phosphore-azote : les iminophosphoranes (Schéma 4 – centre). Si l'azote ne porte pas de proton, ces espèces sont généralement stabilisées par la présence de substituants azotés sur l'atome de phosphore. Il existe peu d'aminophosphonium non protique ne portant que des substituants carbonés, comme celui par le groupe de D. W. Stephan⁸ (Schéma 4 – droite). Ce produit résulte de la réaction de la paire de Lewis frustrée formée entre l'iminophosphorane parent et $B(C_6F_5)_3$ avec le dioxyde de carbone.

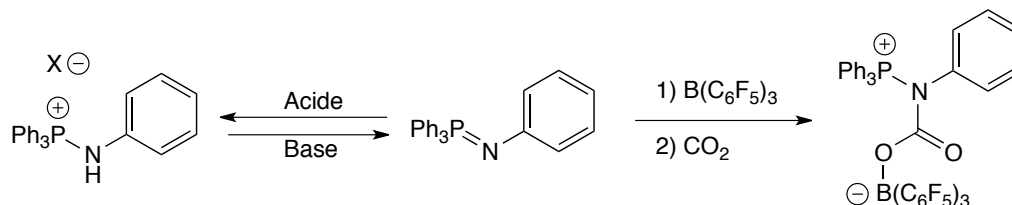


Schéma 4 – Formation d'aminophosphoniums à partir de l'iminophosphorane parent

Ainsi la chimie des aminophosphoniums est fortement liée à celle de composés faisant apparaître une double liaison $N=P$ dans le formalisme de Lewis. L'étude de ces espèces et de leur chimie de coordination sera le sujet principal de ce manuscrit.

3. Liaison double P=N

Comme mentionné précédemment, les iminophosphoranes (Schéma 1 – Forme **E**) sont des composés qui présentent formellement une double liaison phosphore-azote et représentent la grande majorité des composés connus pour cette multiplicité de liaison (environ 5000 entrées dans la CCDC). Dans la suite de ce manuscrit (Chap. 1-II) nous nous pencherons sur la nature et la réactivité de cette « double » liaison mais avant cela il convient de citer l'existence d'une autre classe d'espèces possédant une double liaison P=N : les iminophosphanes (Schéma 1 – Forme **D**) pour lesquels l'atome de phosphore ne comporte qu'un substituant.

La chimie des iminophosphanes s'est largement développée au cours des années 80 et 90, en particulier sous l'impulsion de E. Niecke qui a synthétisé l'ensemble des connaissances sur ces espèces dans une revue.⁹ Ces composés présentent un système π entre l'atome de phosphore et l'azote et sont en ce sens à rapprocher des phosphaalènes,¹⁰ ils sont généralement de configuration (E)^{9,11,12} mais quelques exemples d'isomères (Z) sont connus (Schéma 5).¹³ Le faible nombre d'espèces décrites s'explique par l'instabilité des composés non stabilisés stériquement et/ou électroniquement qui tendent à dimériser par des réactions de cycloadditions [2+2] ou [2+1].⁹

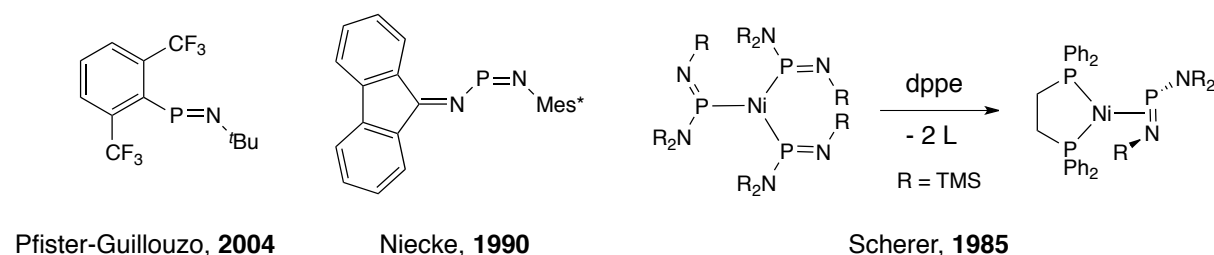


Schéma 5 - Exemples d'iminophosphanes

L'étude de la chimie de coordination de ces espèces montre qu'elles se coordinent principalement par l'atome de phosphore mais aussi par l'atome d'azote ainsi que par le système π de la liaison¹⁴ (Schéma 5 – droite). De plus, la combinaison de ces modes est aussi possible.¹⁵ À l'image des phosphaalènes, ces résultats mettent en évidence que les iminophosphanes doivent majoritairement leur réactivité au système π de la liaison P=N. Nous verrons par la suite qu'il n'en est pas de même pour les iminophosphoranes.

4. Conclusions et terminologie

Il existe donc une grande variété de composés comportant des liaisons phosphore-azote. Nombreux sont ceux entrant dans plusieurs cas précédemment mentionnés. Par exemple, les superbases sources d'ion fluorure « nu » développées par le groupe de R. Schweisinger (Schéma 6).¹⁶ Des phénomènes d'isomérisation entre ces différentes formes existent aussi, comme par exemple

l'isomérisation entre les diphosphinoamines et les iminobiphosphines sous stimuli acide/base¹⁷ (Schéma 6) ou par complexation à un métal¹⁸ décrit par P. Dyson.

Enfin les motifs cycliques de type N_3P_3 ou N_4P_4 sont étudiés en chimie des matériaux,¹⁹ ou utilisés par exemple au sein de dendrimères aux propriétés de catalyse rédox-commutables (Schéma 6).

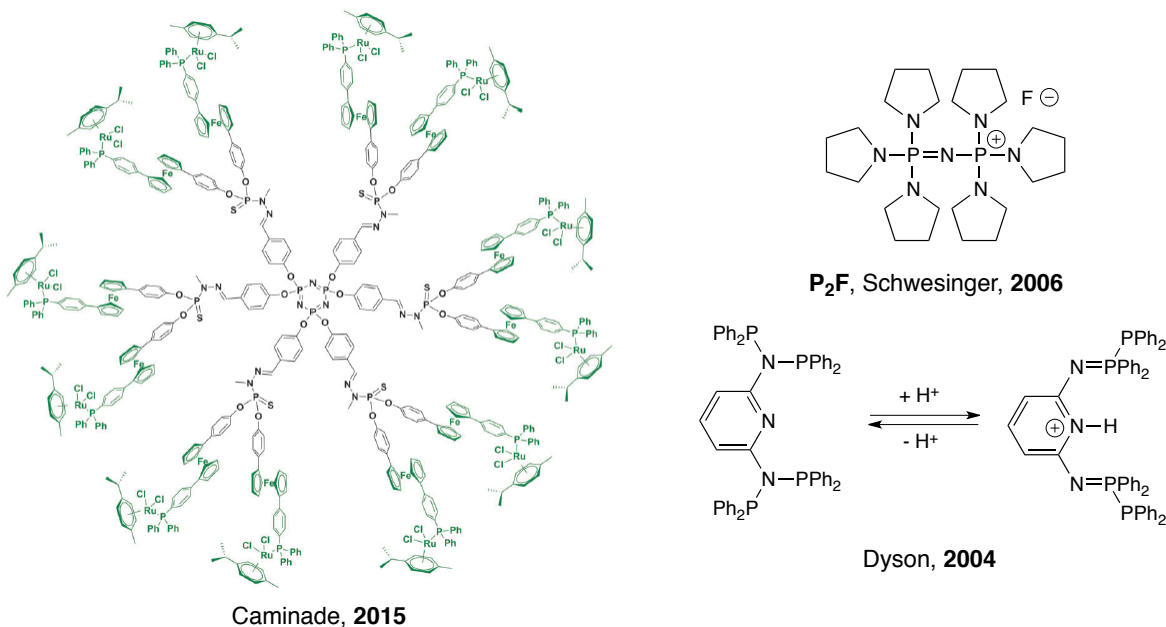


Schéma 6 - Composés présentant différents types de liaison PN

La grande variété de structures comportant des liaisons PN a donné lieu à l'emploi de nombreuses terminologies. Plus particulièrement dans le cas des « iminophosphoranes », les termes « phosphinimine », « aza-ylide » et « phosphazène » peuvent être fréquemment rencontrés dans la littérature. Ce dernier terme semblant maintenant être seulement réservé aux oligomères cycliques ou polymériques comme l'exemple d'A.-M. Caminade au Schéma 6. Dans la suite de ce manuscrit, le terme « iminophosphorane » sera le seul utilisé.

II. La fonction iminophosphorane

Historiquement, les iminophosphoranes furent décrits pour la première fois en 1919 par Jules Meyer et le chimiste allemand Hermann Staudinger alors en poste à l'université de Zurich (Schéma 7).²⁰

Über neue organische Phosphorverbindungen III. Phosphinmethylenderivate und Phosphinimine

von

H. Staudinger und Jules Meyer.

(10. IX. 19.)

Azide haben ein ähnliches Verhalten wie die aliphatischen Diazoverbindungen und sollten mit den Phosphinen ganz analoge Anlagerungsprodukte, Phosphazide, geben, die unter Stickstoffabspaltung in ein Phosphiniminderivat übergehen sollten.

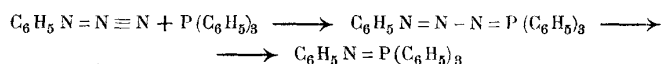


Schéma 7 - Première page de l'article de H. Staudinger en 1919

1. Nature électronique de la liaison

Dès la publication séminale, les iminophosphoranes sont décrits comme des composés possédant une double liaison entre un atome d'azote et un atome de phosphore (forme **A**, Schéma 8). Pour autant, la différence d'électronégativité entre les deux atomes peut donner lieu à l'écriture d'une deuxième forme limite zwitterionique (forme **B**, Schéma 8).

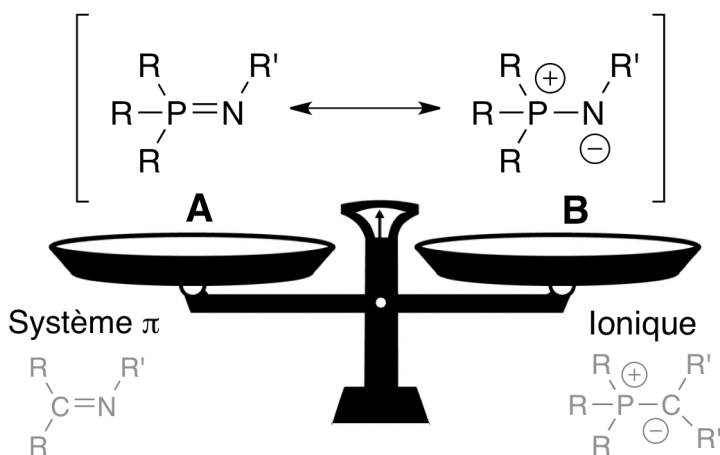
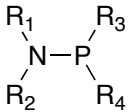
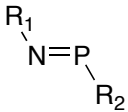
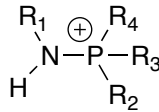
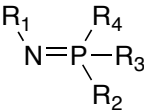
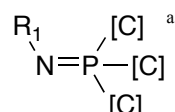


Schéma 8 - Formes de résonance limites d'un iminophosphorane

Ces deux formes renvoient à deux familles de composés proches : la forme **A** rappelle les imines alors que la forme **B** se rapproche de l'écriture zwitterionique admise pour un ylure de phosphore.

Afin d'évaluer le poids relatif de chacune de ces formes, une comparaison des données structurales à l'état solide (Tableau 1) montre que la longueur moyenne de la liaison iminophosphorane (1,58 Å) est bien plus courte que celle des aminophosphines (1,71 Å), mais plus longue que dans les iminophosphanes (1,55 Å), et semble donc pointer vers un caractère de double liaison.

Tableau 1 - Comparaison structurale à l'état solide (moyenne CCDC)

					
N---P _{moy} (Å)	1,71	1,55	1,62	1,58	1,58
R---N---P _{moy} (°)	-	126,0	-	122,6	129,0

a) Composés ne comportant que des substituants carbonés afin d'exclure les espèces cycliques ou oligomériques.

De plus, la théorie VSEPR prédit un angle de 120° autour de l'atome d'azote dans le cas d'une structure neutre (AX₂E) et proche de 109° dans le cas d'une structure zwitterionique (AX₂E₂). À l'état solide un angle moyen de 123° est obtenu et semble encore en accord avec un caractère de liaison double.

Pourtant ces observations sont en contradictions avec les résultats de calculs *ab-initio* concernant la barrière de rotation autour de la liaison PN de la molécule parente HN=PH₃ établie à seulement 2.1 kcal.mol⁻¹.^{21,22} Cette faible valeur semble indiquer une libre rotation autour de la liaison, laissant penser à une simple liaison dans ce cas.

Afin d'approfondir la nature électronique de la liaison iminophosphorane, une analyse NBO¹ (*Natural Bond Orbitals*) a été entreprise au laboratoire au sujet de la molécule HNPH₃, ainsi que de l'imine (HNCH₂) et de l'ylure parent (H₂CPH₃) dans un souci de comparaison. Les résultats présentés ci-dessous sont issus des thèses de L. Boubekour,²⁴ A. Buchard²⁵ et T.-P.-A. Cao.²⁶

Les calculs ont été réalisés en utilisant la fonctionnelle B3LYP et des bases 6-31+G* pour chacun des atomes. Les orbitales obtenues par l'analyse NBO sont présentées ci dessous.

Tout d'abord deux paires libres sont localisées sur l'atome d'azote (**L1** et **L2**, Figure 1), la première **L1** est une orbitale hybride sp^x (47% s, 53% p, taux d'occupation : 1,88), la seconde **L2** est une orbitale purement p (taux d'occupation : 1,76).

Le fait de localiser deux paires libres sur l'atome d'azote laisse entendre que la forme zwitterionique serait la plus représentative du point de vue orbitalaire, pourtant ces orbitales ne sont pas totalement occupées. Cela implique un certain niveau de délocalisation de la densité électronique sur le système. En effet, un jeu de cinq orbitales peut être décrites : elles consistent toutes en une interaction entre l'une des deux paires libres **L1** et **L2** avec les orbitales vacantes anti-liantes σ*(P-H).

¹ L'analyse NBO consiste à relocaliser les populations des orbitales de Kohn-Sham (obtenue par calcul DFT) sur les orbitales « naturelles » des atomes afin d'obtenir une description électronique proche d'une formule de Lewis.²³

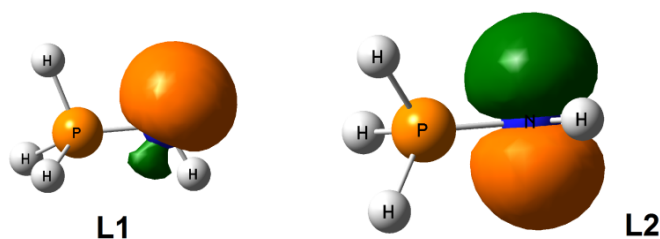
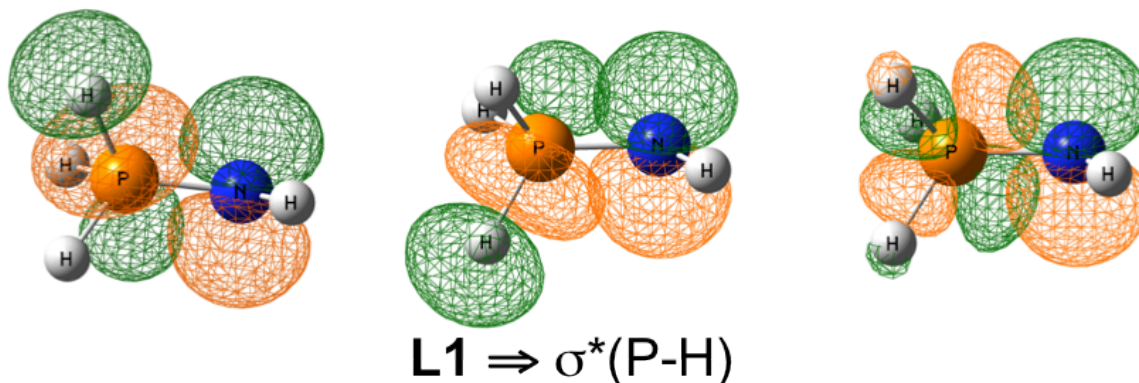
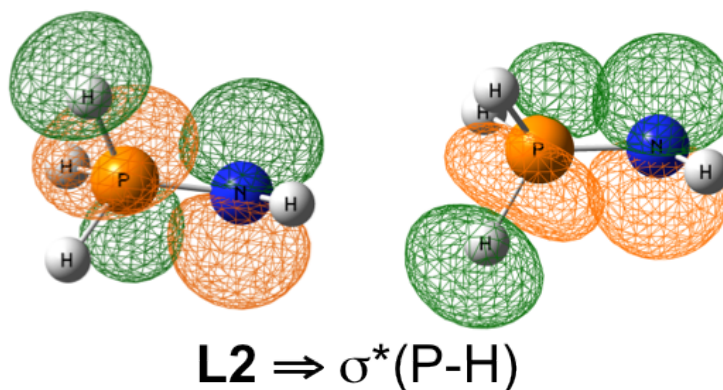


Figure 1 - Les deux paires libres de l'atome d'azote

Ces phénomènes de délocalisation sont stabilisants, les trois interactions **L1** \Rightarrow $\sigma^*(\text{P-H})$ (Figure 2) stabilisent le système d'environ 17 kcal.mol⁻¹. De manière similaire, la paire libre **L2** interagit avec deux orbitales $\sigma^*(\text{P-H})$ (Figure 3) et contribue à hauteur de 16,5 kcal.mol⁻¹ à la stabilisation de l'édifice.

Figure 2 - Représentation des interactions entre **L1** et trois orbitales $\sigma^*(\text{P-H})$

L'ensemble de ces interactions stabilisantes est qualifié d'hyperconjugaison négative, ces phénomènes sont désormais bien connus et particulièrement admis pour les composés hypervalents du phosphore en particulier en raison du bas niveau énergétique des orbitales σ^* du phosphore à ses substituants.^{27,28}

Figure 3 – Représentation des interactions entre **L2** et deux orbitales $\sigma^*(\text{P-H})$

Cependant l'analyse NBO, par construction, cherche à relocaliser les populations électroniques et tend donc à réduire les délocalisations, il est donc nécessaire d'observer les orbitales obtenues par la DFT. Les deux orbitales les plus hautes occupées du système sont représentées à la

Figure 4. Elles présentent un degré de délocalisation mais ressemblent encore largement à celles obtenues par la méthode NBO, montrant la pertinence de cette analyse dans ce cas.

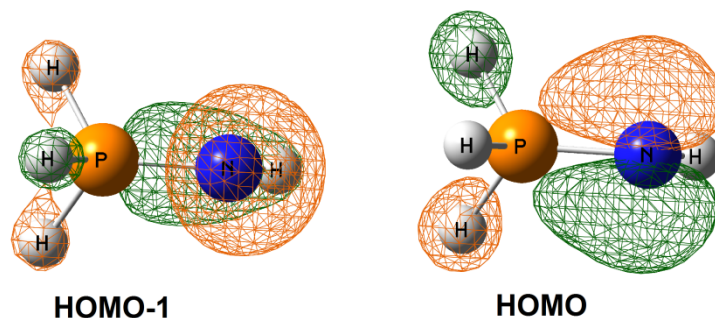


Figure 4 - Orbitales de Kohn-Sham telles que données par la DFT

De plus, l'observation de ces orbitales permet de conclure à l'absence d'un quelconque système π et donc d'une double liaison telle que décrite par la formule de Lewis. Cette conclusion est renforcée par une autre donnée obtenue par l'analyse NBO : l'indice de Wiberg.²⁹ Il permet de donner une estimation de l'ordre de la liaison. Les valeurs obtenues pour une imine, un iminophosphorane et un ylure de phosphore sont indiquées au Tableau 2.

Ainsi, l'imine possède un indice de 2 en plein accord avec une double liaison, de plus les charges partielles NBO ne traduisent qu'une légère séparation de charge $\delta^+(\text{C})$, $\delta^-(\text{N})$ admise pour ces composés et expliquant leur réactivité organique. La situation est bien différente pour l'imino-phosphorane et l'ylure où un indice de liaison plus proche de l'unité et des charges partielles très fortement différenciées sont obtenus, en accord avec une forme ionique comme prédit par les larges différences d'électronégativité.

Tableau 2 - Comparaison des résultats NBO

Charges partielles NBO	$\text{H}_2\text{C}=\text{NH}$ -0,10 -0,63	$\text{H}_3\text{P}=\text{NH}$ 1,07 -1,32	$\text{H}_3\text{P}^+-\text{CH}_2^-$ 0,79 -1,22
Indice de Wiberg	2,03	1,34	1,37
Taux d'occupation π	2,00	1,76	1,65

Au regard de l'ensemble de ces résultats nous pouvons conclure que la liaison iminophosphorane n'est en réalité pas une double liaison mais une liaison simple fortement renforcée par des interactions d'hyperconjugaison négative expliquant le raccourcissement observé à l'état solide et la faible barrière de rotation. Pour autant et comme fait depuis le début de ce manuscrit, l'écriture de double liaison sera employée par la suite, à la fois dans un souci esthétique mais aussi pour se conformer à la grande majorité de la littérature.

2. Conséquences sur la basicité

Du fait de la présence de ces deux doublets quasiment exclusivement localisés sur l'atome d'azote, les iminophosphoranes sont de très bonnes bases et réagissent facilement avec des sources de protons pour donner leurs acides conjugués, les aminophosphoniums. La basicité de ces espèces est exacerbée par la présence du phosphore, par exemple, on peut comparer les pKa de différentes espèces basées sur le squelette « d'éponge à proton » (Proton Sponge™) introduit par R. W. Alder en 1968 (Schéma 9).³⁰

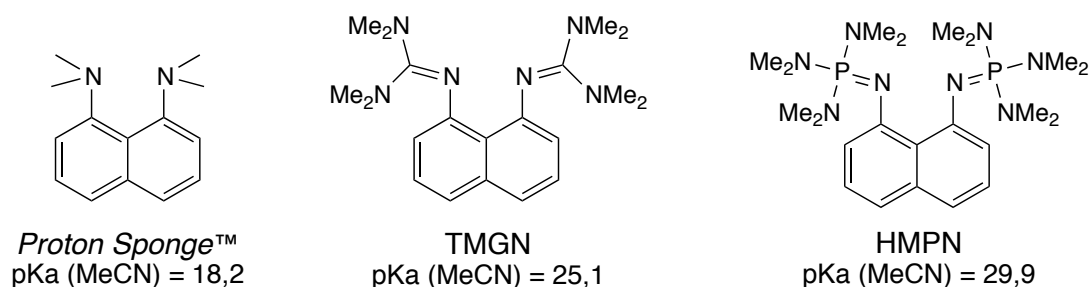


Schéma 9 - Comparaison des pKa de différentes "Protons Sponges"

L'amine possède un pKa de 18,2 dans l'acétonitrile, cette basicité peut être exaltée par des groupements guanidines (bases de la famille du DBU) et atteindre un pKa de 25,1 pour le TMGN. Finalement la substitution par des groupements iminophosphoranes conduit à une valeur supérieure de 5 unités de pKa. Les iminophosphoranes sont donc généralement reconnus comme étant les plus fortes bases organiques neutres, en particulier suite aux travaux de R. Schwesinger, qui a synthétisé une large famille de superbases s'appuyant sur la fonction iminophosphorane,³¹ en particulier le **^tBu-P₄** (Schéma 10) dont le pKa culmine à 42,6 dans l'acétonitrile.³² Au regard de ces valeurs de pKa et de la localisation de deux doublets sur l'atome d'azote, il est possible de qualifier les iminophosphoranes d'« amidure masqué ».

Ces bases sont par ailleurs très intéressantes pour la chimie organique du fait de leurs neutralités et leurs encombrements : elles permettent de générer des anions « nus » et sont peu ou pas nucléophiles, de plus elles possèdent une bonne stabilité chimique et thermique. Pour l'ensemble de ces raisons ces espèces ne sont pas seulement des curiosités de laboratoire mais ont trouvé des applications en synthèse organique (Schéma 10).

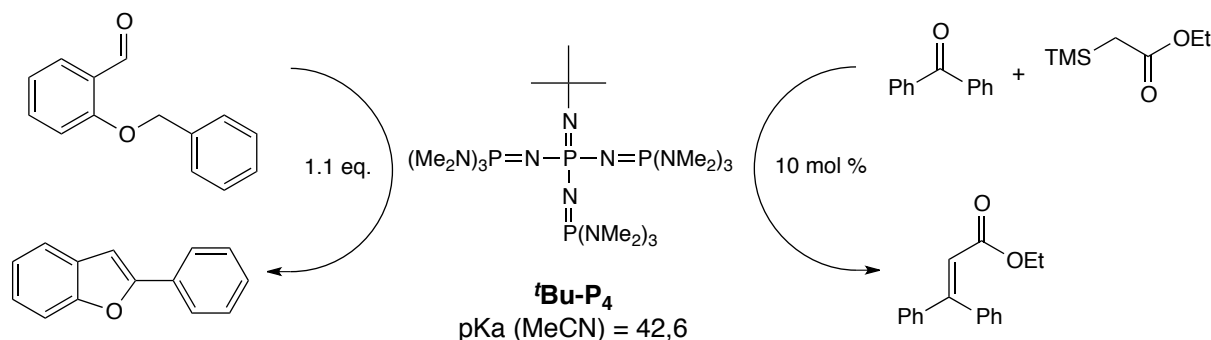


Schéma 10 - Applications en chimie organique de ^tBu-P₄

En particulier la base **^tBu-P₄** permet par exemple de réaliser des hétéro-cyclisations impossibles avec des bases telles que le LDA ou le Li-TMP (Schéma 10 – gauche).³³ Cette base peut aussi être catalytique pour la réaction de Peterson comme décrit à la droite du Schéma 10.³⁴ De plus amples informations quant à la basicité des iminophosphoranes et la réactivité organique de ces espèces peuvent être trouvées dans le livre de T. Ishikawa consacré au sujet.³⁵

3. Conséquences sur la chimie de coordination

En résumé les iminophosphoranes sont des espèces fortement basiques possédant deux doublets électroniques localisés sur l'atome d'azote. La symétrie de ces paires libres fait de ces composés de forts donneurs σ et π par l'atome d'azote en chimie de coordination. L'atome de phosphore, au degré d'oxydation V, ne peut pas intervenir dans la coordination mais ses substituants permettent de créer un encombrement stérique en seconde sphère de coordination (par opposition aux phosphines où la contrainte stérique est portée par l'atome coordinant). Par ailleurs l'absence de système π et d'orbitale de symétrie adéquate sur l'azote interdit tout phénomène de retrodonation par le fragment métallique (Schéma 11).

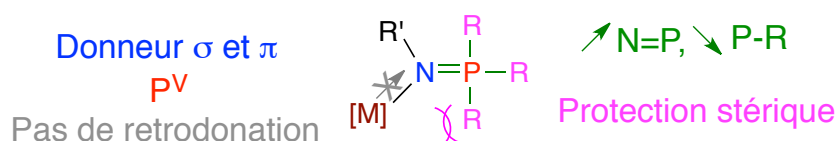


Schéma 11 - Effet de la coordination

Néanmoins, la coordination d'un iminophosphorane a des conséquences sur la longueur de la liaison PN, puisque le phénomène d'hyperconjugaison négative est à l'origine du raccourcissement observé. Sous l'effet de la coordination, les paires libres de l'azote se retrouvent engagées dans la coordination vers le fragment métallique. Cela entraîne une diminution de la densité électronique au niveau de l'azote et donc le dépeuplement des orbitales responsables de l'interaction d'hyperconjugaison négative. Cela résulte théoriquement en un allongement de la liaison N=P et une contraction des liaisons du phosphore à ces substituants puisque les orbitales $\sigma^*(\text{P-R})$ se retrouvent de nouveau dépeuplées. Cette dernière contribution est difficile à mettre en évidence statistiquement mais est claire sur certains exemples que nous verrons par la suite. L'augmentation de la longueur de la liaison iminophosphorane est elle en revanche bien visible d'un point de vue statistique grâce à une recherche sur la CCDC (Tableau 3).

Tableau 3 - Effet de la coordination sur la liaison iminophosphorane (moyennes CCDC)

$d(\text{N}=\text{P})_{\text{moy}} (\text{\AA})$	1,58	1,61

Le caractère zwitterionique de la liaison est donc renforcé lors de la coordination, pour autant l'écriture d'une double liaison sera tout de même préférée, même si elle atteint ici ses limites. Pour l'ensemble des raisons susmentionnées, les iminophosphoranes vont donc préférer se coordonner sur des fragments métalliques électroniquement pauvres (ils sont des bases dures au sens de la théorie HSAB) comme les métaux du début de la classification et/ou ceux fortement oxydés, ainsi que les éléments-f (lanthanides et actinides). Une stratégie pour augmenter ce spectre de coordination est la synthèse de ligand polydente et/ou possédant d'autres fonctions coordinantes et sera discutée plus loin dans ce manuscrit.

4. Synthèse : la réaction de Staudinger

a. Mécanisme

Il existe de nombreuses méthodes pour la synthèse des iminophosphoranes, pourtant une méthode prédomine à la fois d'un point de vue historique et en terme d'utilisation : la réaction de Staudinger. En effet lorsque J. Meyer et H. Staudinger découvrent les premiers iminophosphoranes en 1919,²⁰ ils le font par l'intermédiaire de la réaction entre un azoture et une phosphine, réaction qui prendra le nom de son découvreur plus tard.

La réaction de Staudinger correspond donc à la réaction entre un azoture organique et une phosphine tertiaire donnant intermédiairement un phosphoazoture de formule R_3PN_3R' puis conduisant à la formation d'un iminophosphorane et de diazote (Schéma 7) ; et non pas à la formation d'une amine à partir d'un azoture comme souvent postulé dans des ouvrages de chimie organique (qui correspond à l'hydrolyse ou la réduction de l'imino-phosphorane formé, on parlera plutôt de réduction de Staudinger dans ce cas là).

De plus, dès la publication séminale de 1919, H. Staudinger décrit une réaction violente dans le cas de la réaction entre l'azoture de phényle et la triphénylphosphine et presque explosive lors de la réaction avec la triéthylphosphine. Pourtant ce n'est pas l'explosivité des azotures qui est à mettre en question ici mais bien le dégagement trop rapide d'azote comme le précise H. Staudinger en préconisant de diluer le milieu réactionnel.²⁰

Aparté sur les azotures organiques

Les azotures sont des composés comportant le motif $R-N_3$. Ces espèces sont généralement considérées comme instables et explosives. Si cette description peut s'avérer vraie pour la plupart des azotures inorganiques³⁶ (Schéma 12 – $Pb(N_3)_2$ est utilisé comme agent détonateur), elle est très exagérée pour les azotures organiques. Les azotures organiques de faibles poids moléculaires (jusqu'à $C_{3/4}$) ainsi que les polyazotures (particulièrement aromatiques) présentent des risques majeurs d'explosion et doivent en conséquence être manipulés extrêmement précautionneusement et en faible

quantité. De manière générale, le nombre d'azote ne doit pas excéder celui de carbone et la règle $(N_C + N_O)/N_N \geq 3$ doit veiller à être respectée (Schéma 12).

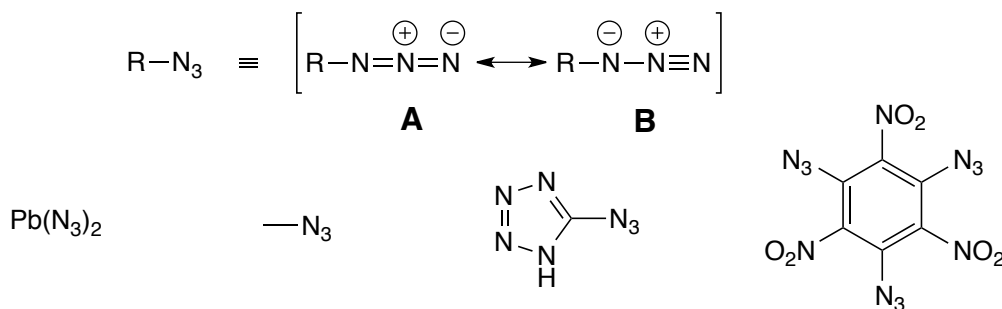


Schéma 12 - Formes de résonance d'un azoture et exemples d'azotures explosifs

La réactivité explosive des azotures est exacerbée lorsque la forme mésomère **B** est stabilisée, ce qui est le cas pour les azotures aromatiques ou en α d'un groupement électro-attracteur (azoture d'acyle). Pour autant l'azoture de sodium possède une très bonne stabilité thermique (jusqu'à 275°C) et était utilisé jusqu'à très récemment dans la technologie des airbags. La principale dangerosité des azotures repose surtout sur leurs toxicités. L'azoture de sodium possède une toxicité orale de 27 mg.kg⁻¹ chez le rat (LD₅₀), les données pour les azotures organiques sont plus rares. D'un point de vue industriel, T. Archibald³⁷ a listé les trois risques principaux liés à la manipulation des azotures : 1) La formation inattendue d'acide azothydrique (HN₃, environ 8 fois moins toxique que l'acide cyanhydrique), pour éviter cela tout traitement acide est à proscrire formellement. 2) La formation d'azoture inorganique ; d'un point de vue académique l'usage d'un matériel en verre permet d'éviter cela. 3) La formation et l'isolement inattendu d'azoture de faible poids moléculaire, pour cela les azotures ne doivent pas être conservés purs sur une longue période. Lorsque ces règles sont respectées, la manipulation d'azoture organique, doit toujours être faite avec précaution, mais ne présente pas de risque exagéré. De nombreux azotures ont été synthétisés dans le cadre de cette thèse et aucun accident ne s'est produit. Enfin pour plus d'information, S. Bräse et ses collaborateurs ont particulièrement bien passé en revue la chimie de ses espèces (synthèse et réactivité).³⁸

Le mécanisme de la réaction de Staudinger est aujourd'hui bien établi aussi bien d'un point de vue expérimental que théorique. Dès 1919, H. Staudinger suppose que la réaction se déroule en deux étapes, la première étape conduisant, selon ses propres mots, à « un composé riche en azote, sans doute un phosphoazoture, mais une structure plus complexe n'est pas à exclure ».²⁰ Il met en évidence ce composé en 1921 en réalisant la réaction à basse température (-78°C).³⁹ Il a donc rapidement été établi qu'un intermédiaire de formule R₃PN₃R' était formé (Schéma 13), pour autant la nature exacte de ce phosphoazoture a été plus difficile à établir par la suite. Enfin des études de marquage isotopique ont mis en évidence que seul l'azote N γ était incorporé dans le produit final (Schéma 13).⁴⁰

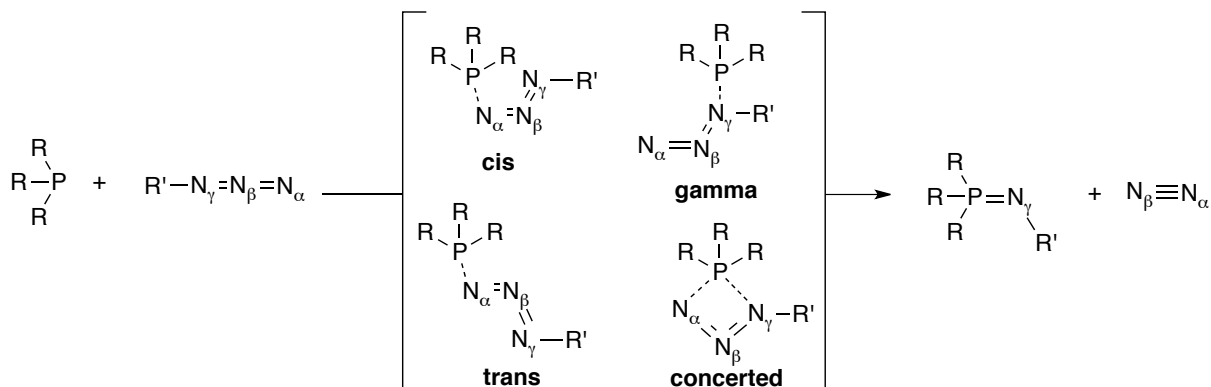
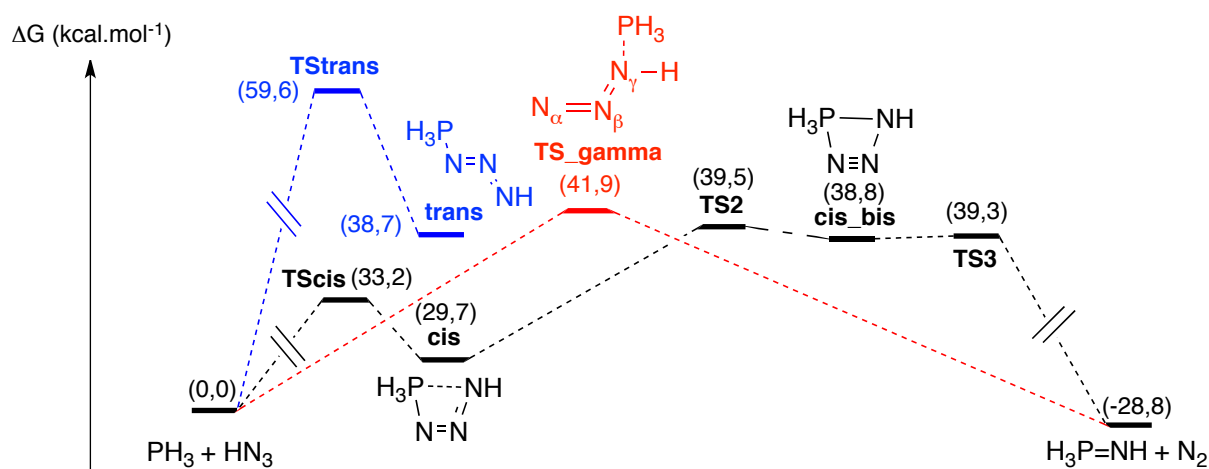


Schéma 13 - Intermédiaires possibles pour la réaction de Staudinger

En 1967, J. E. Leffler et R. D. Temple publient une étude cinétique très complète de la réaction entre l'azoture de phényle et des triarylposphines para-substitués.⁴¹ À partir de l'observation des relations de Hammett, l'existence d'un intermédiaire de type **gamma** (Schéma 13) leur semble hautement improbable, ils concluent à la formation d'un adduit intermédiaire de type **cis** ou **trans**. Ils proposent que la formation de l'imino-phosphorane s'effectue par l'intermédiaire d'un état de transition dont la structure est proche de **cis**.

En 2004, une étude théorique détaillée de Y. A. Wang⁴² a permis de trancher quant à l'ensemble de ces mécanismes (Schéma 14).

Schéma 14 - Profil énergétique de la réaction entre PH_3 et HN_3

Dans le cas de la réaction modèle entre PH_3 et HN_3 , il apparaît tout d'abord que le processus est largement exothermique ($\Delta G = -28,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Ensuite les deux hypothèses des intermédiaires **trans** et **cis** ont été testées, l'intermédiaire **cis** est largement plus stable que la forme **trans** (environ 18 kcal.mol^{-1}) et d'autant plus au regard des états de transition (**TScis** et **TStrans** – Schéma 14). En effet l'état de transition **TStrans** se situe extrêmement haut en énergie, l'intermédiaire **trans** peut tout de même s'isomériser en sa forme **cis** par l'intermédiaire d'un état de transition à $45,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (non représenté) mais cette voie est exclue *de facto* par l'énergie de **TStrans**. Même si elle peut paraître contre-intuitive d'un point de vue stérique la stabilité de **cis** et **TScis** peut s'expliquer simplement par un modèle électrostatique, l'azote γ possède en effet une légère charge négative (Forme **B**, Schéma 12) alors que le phosphore se retrouve polarisé positivement par l'arrivée de l'azoture. Cela est confirmé

par le calcul des charges NBO sur chacun de ces atomes qui sont de signes opposés ou par l'observation des orbitales HOMO-1 et HOMO-2 de l'intermédiaire **cis** qui présentent un fort recouvrement σ entre les orbitales du phosphore et de l'azote dans cette configuration. De manière inverse les recouvrements engendrés dans la forme **trans** sont de symétrie π et bien moins stabilisant. La suite du mécanisme procède par le réarrangement de **cis** pour atteindre **TS2** qui s'apparente à un état de transition à quatre centres courant dans de nombreuses réactions (métathèse, Wittig, *etc*), la suite du profil énergétique est extrêmement plat et conduit de manière adiabatique (**TS2**, **cis_bis** et **TS3** sont compris dans moins de 1 kcal.mol⁻¹, *i.e.* non discernable par DFT) à la dissociation du diazote et la formation très favorable du produit. De plus la possibilité d'un intermédiaire **gamma** a été envisagé mais conduit directement à un état de transition (en désaccord donc avec l'observation expérimentale d'un intermédiaire) qui se trouve de toute manière un peu trop haut en énergie pour valider cette voie.

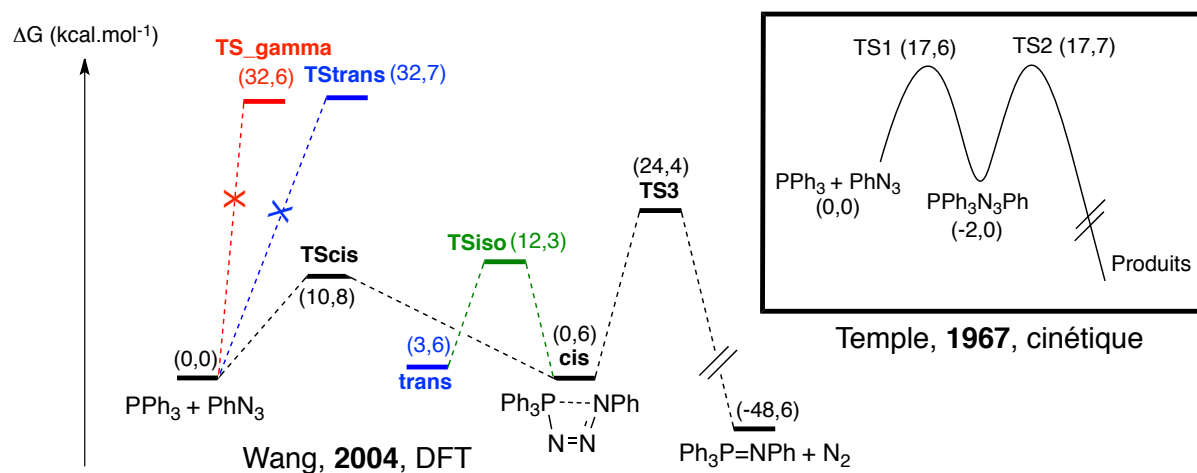


Schéma 15 - Profils réactionnels de la réaction entre PPh_3 et PhN_3

En plus de la réaction entre PH_3 et HN_3 , Y. A. Wang et W. Q. Tian ont aussi réalisé le calcul du profil réactionnel de 11 autres réactions de Staudinger, dont la réaction entre PPh_3 et PhN_3 (Schéma 15). Mise à part des différences d'énergies, la réaction suit un chemin réactionnel similaire (dans ce cas il est impossible de localiser une forme **cis_bis**). Cela confirme le mécanisme à un intermédiaire généralement admis. Un fait remarquable dans cet exemple plus proche de la réalité, est le faible niveau énergétique de la forme **trans** par rapport à **cis** (3 kcal.mol⁻¹) et surtout la faible barrière d'isomérisation entre ces deux espèces (12 kcal.mol⁻¹, l'isomère **trans** ne pouvant pas être formé via **TStrans**), cela peut expliquer l'existence de phosphoazoture de forme **trans** qui sera décrite plus bas. Enfin il faut noter le bon accord relatif entre les extrapolations cinétiques de R. D. Temple en 1967 et le mécanisme proposé par Y. A. Wang.

Pour compléter ces investigations mécanistiques autour de la réaction de Staudinger, dans certains cas particuliers (comme la réaction théorique entre PF_3 et MeN_3), il est possible de localiser un état de transition de type **concerted** (Schéma 13) résultant de l'évolution naturelle de l'état de transition **TScis** vers celui-ci.

b. Phosphoazotures stables

L'élucidation du mécanisme de la réaction de Staudinger a aussi été rendue possible par la découverte de certains intermédiaires phosphoazotures stables. Généralement colorés, ces intermédiaires ont pu être mis en évidence spectroscopiquement⁴² mais ont longtemps été supposés trop instables pour être isolés et analysés par diffraction des rayons X. Pourtant à partir des années 1980, les premières structures obtenues à dessein ou par hasard sont apparues. L'ensemble des phosphoazotures connus en 2009, ont été passés en revue par D. Bourissou.⁴³ Il apparaît que la plupart des composés caractérisés sont de configuration **trans**, cela peut paraître en désaccord avec le mécanisme ; pourtant dès lors qu'un intermédiaire **cis** peut être formé par l'existence d'une interaction $N\gamma \Rightarrow P$, l'extrusion du diazote n'est pas si difficile et conduit à l'iminophosphorane sans pouvoir isoler l'espèce transitoire. De manière inverse, si l'interaction $N\gamma \Rightarrow P$ est rendue difficile, l'isomère **trans** est stabilisé pour des raisons stériques, la barrière d'isomérisation entre ces espèces étant relativement faible (dans le cas de Ph_3PN_3Ph), sa formation s'explique à partir de son isomère **cis**.

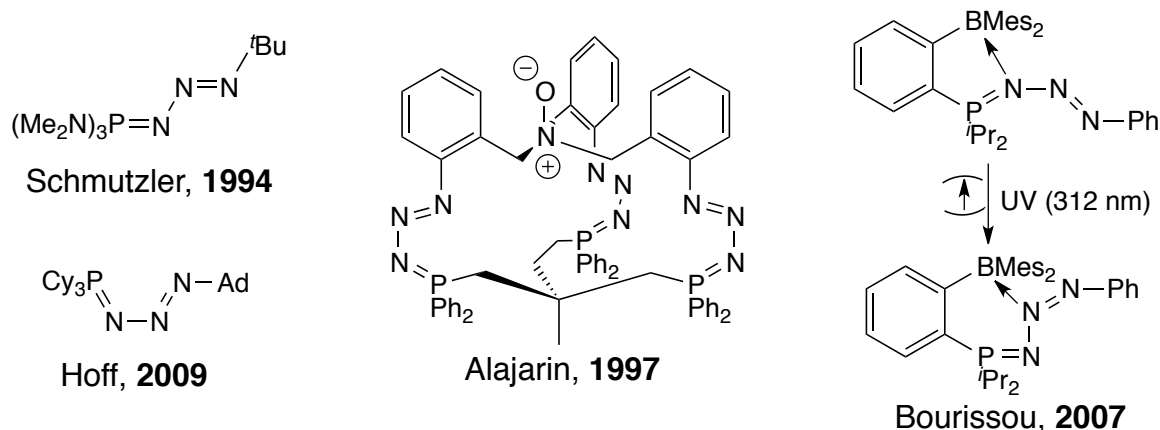


Schéma 16 - Exemples de Phosphoazoture stable

Il existe donc plusieurs manières de stabiliser des phosphoazotures : électroniquement, stériquement, par contrainte cyclique ou par coordination (à un métal, un élément de groupe principal ou par liaison H). D'un point de vue électronique, augmenter la densité électronique sur le phosphore (et donc réduire sa charge partielle positive dans l'intermédiaire) permet d'isoler des phosphoazotures comme l'a mis en évidence R. Schmutzler en isolant trois phosphoazotures à partir de la phosphine $P(NMe_2)_3$ et d'azotures relativement encombrés (Schéma 16).⁴⁴ La contrainte (macro)cyclique, qui se rapproche de l'encombrement stérique a été explorée par le groupe de M. Alajarin, en isolant des triphosphoazotures uniques,⁴⁵ dans ce cas là les phosphoazotures sont de configuration **cis** (Schéma 16) mais en relâchant la contrainte cyclique (en allongeant les chaînes alkyles) des composés comportant à la fois la configuration **trans** et **cis** peuvent être mis en évidence.⁴⁶ Il existe ensuite des exemples où $N\gamma$ est engagé dans une liaison hydrogène ou coordonné à un métal limitant l'interaction stabilisante dans **cis** et favorisant la forme **trans**.⁴³ Un exemple de piégeage par un élément du groupe principal a été publié par D. Bourissou⁴⁷ (Schéma 16), dans ce cas, ce n'est pas une déstabilisation de l'interaction entre $N\gamma$ et le phosphore qui favorise la formation du phosphoazoture mais le piégeage de $N\alpha$ par la paire de Lewis frustrée. De plus, le groupe de D. Bourissou a pu mettre en évidence que ce

produit pouvait être isomérisé sous irradiation UV pour donner le composé **trans** présentant une interaction entre N β et l'atome de bore. Enfin, bien que moins spectaculaire, l'exemple de C. D. Hoff (Schéma 16) est celui qui se rapproche le plus de la réalité d'une réaction de Staudinger classique, puisque dans ce cas la stabilité du phosphoazoture n'est due qu'à l'encombrement stérique des substituants du phosphore et de l'azote. Il est donc rassurant d'observer la formation de l'isomère **cis** dans ce cas, comme prédit par le mécanisme théorique. Pour conclure, il convient de mentionner que la plupart des phosphoazotures décrits dans la revue de D. Bourissou⁴³ sont convertis en leurs iminophosphoranes respectifs par chauffage et, dans certains cas, l'application d'un vide, montrant bien leur nature d'intermédiaire dans cette réaction.

c. Conclusion

La réaction de Staudinger est donc une réaction généralement largement favorable à la fois d'un point de vue thermodynamique, mais aussi par le déplacement d'équilibre induit par le dégagement gazeux d'azote. Elle procède de manière classique par la formation d'un phosphoazoture de géométrie de **cis** ; sous certaines conditions cet intermédiaire peut-être détecté et/ou isolé. Après extrusion du diazote, l'iminophosphorane est obtenu. Le mécanisme réactionnel est résumé au Schéma 17.

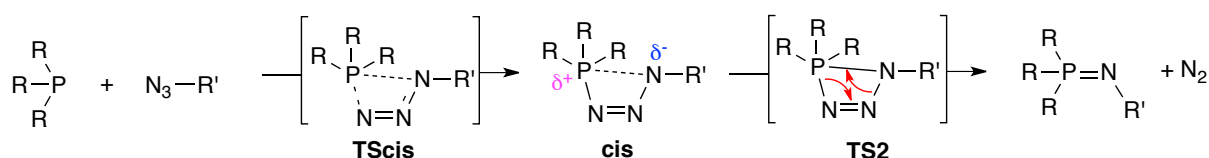


Schéma 17 - Mécanisme général de la réaction de Staudinger

Cette réaction présente donc l'intérêt d'être théoriquement quantitative et rapide à température ambiante tout en n'ayant que le diazote comme unique sous-produit, elle est donc très « verte ». La principale limitation vient des réactifs : certains azotures peuvent s'avérer dangereux et certains composés organo-phosphorés peu ou pas réactifs (phosphites, phosphonites, *etc.*). Par ailleurs afin d'éviter l'hydrolyse du produit, il faut utiliser des techniques d'atmosphère inerte pour la synthèse et le stockage du produit.

5. Synthèses alternatives

a. La réaction d'aza-Mitsunobu ou de Pomerantz

Cette réaction a été développée dans les années 1980, principalement par le groupe de M. Pomerantz.⁴⁸ Il s'agit d'une variation de la réaction de Mitsunobu d'où l'autre qualificatif d'« aza-Mitsunobu », l'équation bilan et le mécanisme admis sont décrits au Schéma 18.

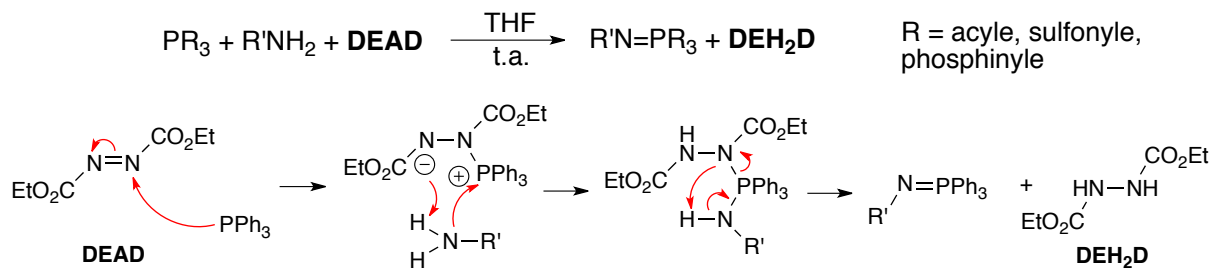


Schéma 18 - Équation bilan et mécanisme de la réaction de Pomerantz

La première étape consiste, comme dans une réaction de Mitsunobu classique, en une attaque de la phosphine sur le diéthylazodicarboxylate (**DEAD**), l'amine est ensuite déprotonée par la base formée et attaque le phosphore. Enfin l'aminophosphonium formé est déprotoné pour donner l'imino-phosphorane et le diacide conjugué du **DEAD**, le diéthylhydrazinedicarboxylate (**DEH₂D**).

La principale limitation de cette réaction se situe dans le choix de l'amine qui doit porter un groupement attracteur (acyle, sulfonyle ou phosphinyle) afin de pouvoir être déprotonée dans la seconde étape. Cette limitation est aussi un avantage par rapport à la réaction de Staudinger : en effet de nombreux amides sont commerciaux tandis que leurs azotures peuvent être difficiles à synthétiser et/ou être explosif. Pour autant le **DEAD** est un réactif toxique et explosif. Des équivalents moins dangereux du **DEAD** sont néanmoins connus et permettent de réaliser cette réaction en toute sécurité.

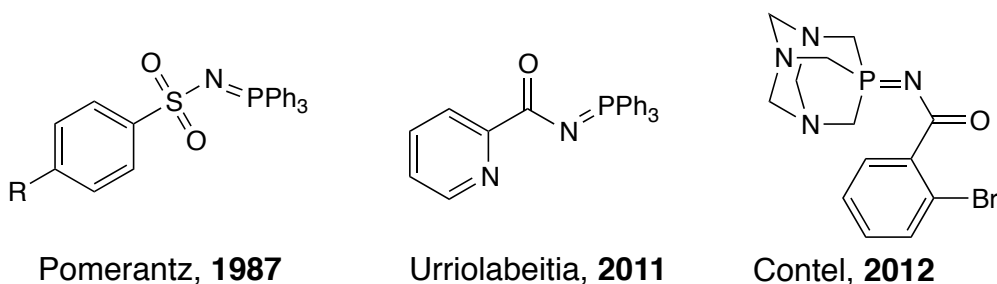


Schéma 19 - Exemples d'imino-phosphoranes obtenus par la réaction de Pomerantz

Cette méthode est tout de même utilisée et a permis de synthétiser une gamme de sulfonyle-¹⁵N-imino-phosphorane dont l'étude par RMN permet de mieux comprendre les effets électroniques dans ces composés (Schéma 19).⁴⁹ Dans le cadre de la chimie de coordination, cette méthode a permis aux groupes de E. P. Urriolabeitia et de M. Contel de synthétiser des ligands du ruthénium et du palladium, dont les complexes présentent des activités cytotoxiques sur des cellules cancéreuses, respectivement du sein et de la prostate.⁵⁰⁻⁵²

b. La réaction de Kirsanov

Cette réaction dérive d'une constatation de A. V. Kirsanov en 1950,⁵³ qui décrit la réaction entre le pentachlorure de phosphore et une arylsulfonamide donnant lieu à la formation d'un aminophosphonium qui par réaction avec un réactif de Grignard donne l'imino-phosphorane correspondant (Schéma 20). La réaction est ensuite modernisée et généralisée par L. Horner et H. Oediger en 1959 (Schéma 20).⁵⁴

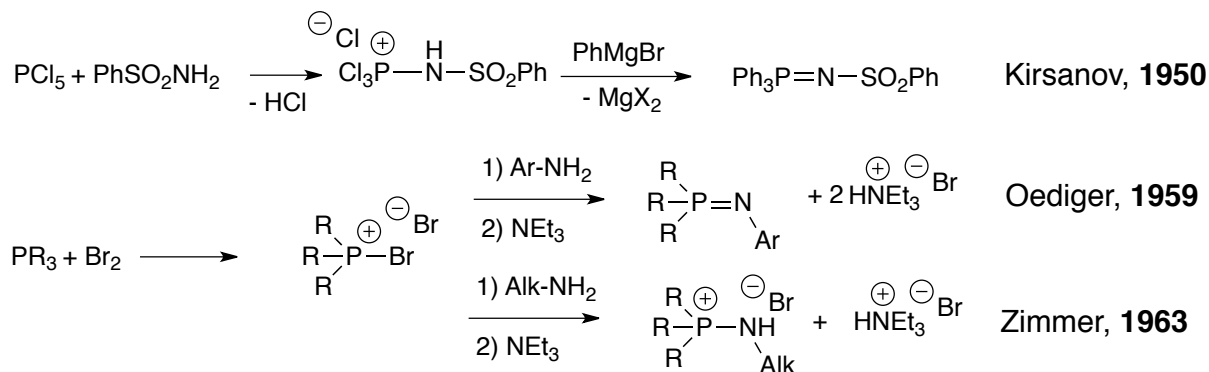


Schéma 20 - Réaction originale de Kirsanov, variation de Oediger et constatation de Zimmer

Cette variation implique la bromation *in-situ* d'une phosphine pour engendrer un sel de bromophosphonium, l'ajout d'une amine primaire et de deux équivalents d'une amine tertiaire sacrificielle (la triéthylamine) conduit à la formation de l'iminophosphorane et du sel d'ammonium. En 1963, H. Zimmer met en évidence que lors de l'usage d'une amine primaire aliphatique, la triéthylamine n'est pas assez basique pour effectuer la seconde déprotonation et la réaction s'arrête donc à l'aminophosphonium correspondant (Schéma 20).⁵⁵ Cette limitation mise en évidence par H. Zimmer est en fait un des atouts de cette réaction. En effet les sels d'aminophosphoniums sont généralement bien plus stables vis-à-vis de l'humidité que les iminophosphoranes parents, et peuvent même dans certains cas supporter un traitement aqueux.⁵⁶⁻⁵⁹ L'iminophosphorane peut ensuite être engendré *in-situ* par déprotonation par une base forte. Enfin il n'existe pas de restriction théorique pour le choix de l'amine, on peut donc imaginer l'usage d'amine chirale (Schéma 21 – haut), ou d'amine de faible poids moléculaire dont les azotures sont explosifs (Schéma 21 – bas). La principale réserve quant à cette méthode vient de la production de sels qu'elle engendre, et dont les équilibres de précipitation doivent être bien maîtrisés pour isoler le produit (Schéma 21 – bas). Cette réaction a en particulier été largement développée au laboratoire^{24-26,60} et quelques exemples représentatifs sont décrits au Schéma 21.

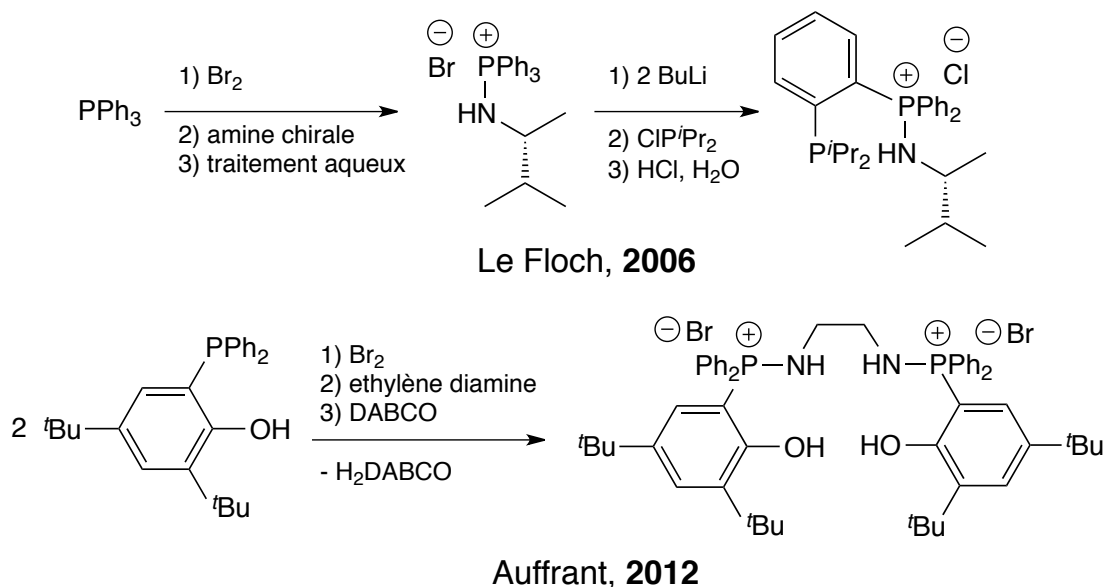


Schéma 21 - Application de la réaction de Kirsanov à la synthèse de ligand iminophosphorane

Pour conclure sur la synthèse des iminophosphoranes, un tableau récapitulatif est proposé ci-dessous :

Ligand $R'_3P=NR$ désiré $\xrightarrow{\text{Rétro-synthèse}}$ " R'_3P " et " $R-N$ "			
	Kirsanov	Staudinger	Pomerantz
R possède moins de 3 ou 4 carbones	X		
R est un groupe électroattracteur (acyle, sulfonyl, etc)			X
$R-NH_2$ est commerciale et abordable	X		
$R-Y$ (Y =halogènes, OH, COOH) est commercial et $R-NH_2$ non		X	
R'_3P est précieuse et/ou en faible quantité		X	
Pas accès à une boîte à gants	X	x	

6. Réactivité organique

À l'image de la chimie développée par G. Wittig, la réactivité organique des iminophosphoranes a généralement pour force motrice la formation d'un oxyde de phosphine. Plusieurs revues ont été publiées sur le sujet et peuvent être consultées pour plus d'informations.^{38,61-64} Certaines réactions et exemples significatifs sont tout de même listés ci dessous.

a. Hydrolyse

Les iminophosphoranes sont des composés comportant un atome de phosphore oxydé, ils sont donc tout à fait stables vis-à-vis de l'oxygène, il n'en est pas de même pour l'eau qui réagit avec eux pour donner l'amine correspondante. On parle alors de réduction de Staudinger pour la transformation d'un azoture en amine par l'intermédiaire d'un iminophosphorane. Cette hydrolyse peut être aussi bien catalysée en milieu acide ou basique (Schéma 22).

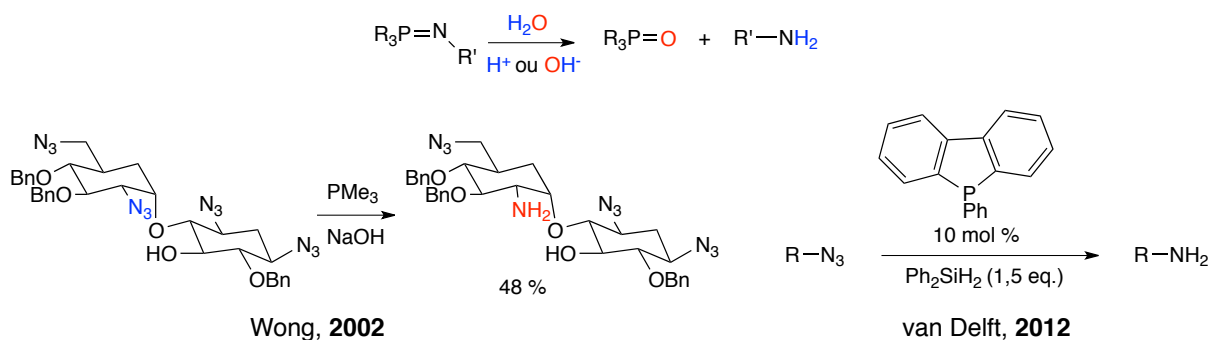


Schéma 22 - Equation bilan de la réduction de Staudinger et applications en synthèse organique

En misant sur la différence de stabilité des différents iminophosphoranes dans un polyazoture, l'équipe de C.-H. Wong a pu réaliser une réduction de Staudinger relativement chimiosélective (Schéma 22) mais totalement dépendante du substrat.⁶⁵ Par ailleurs, le principal problème de cette

méthode est de générer un déchet (l'oxyde de phosphine) dont l'élimination peut être difficile. De plus, le bilan en terme d'économie d'atome est désastreux, c'est pourquoi des méthodes utilisant une phosphine catalytique et un agent de réduction ont été développées mais ne font que déplacer le problème des déchets aux silanes (Schéma 22).⁶⁶

b. Aza-Wittig

Bien que sa découverte soit largement antérieure aux découvertes de G. Wittig,^{20,39} (qui qualifiait lui même ses travaux de « *variation of the Staudinger theme* »⁶³) on parle de réaction d'aza-Wittig pour la réaction entre un iminophosphorane et un système carbonylé, donnant lieu à la formation d'une double liaison C=N. C'est une méthode de choix pour la synthèse d'hétérocycles et/ou d'hétérocumulènes (Schéma 23).⁶⁴

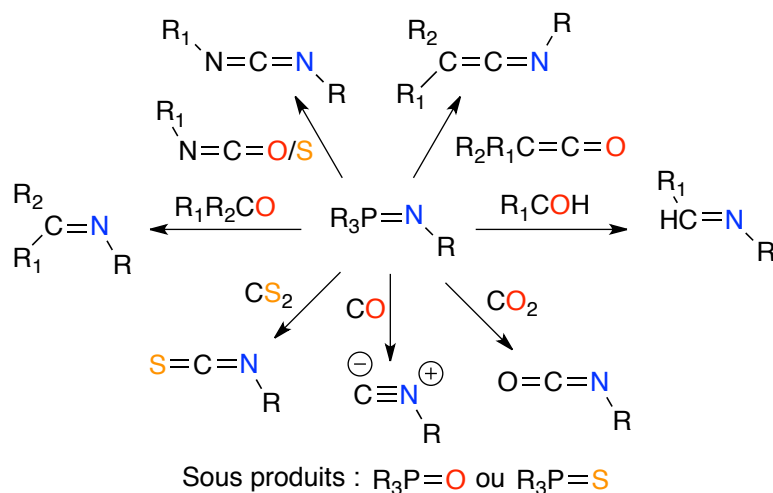


Schéma 23 - Différentes réactions d'aza-Wittig

Cette méthode est utilisée en synthèse totale, comme par exemple par le groupe de S. Eguchi pour induire la fermeture de deux hétérocycles dans la synthèse de la (-)-benzomalvine A (Schéma 24 – gauche, liaisons formées en gras).⁶⁷

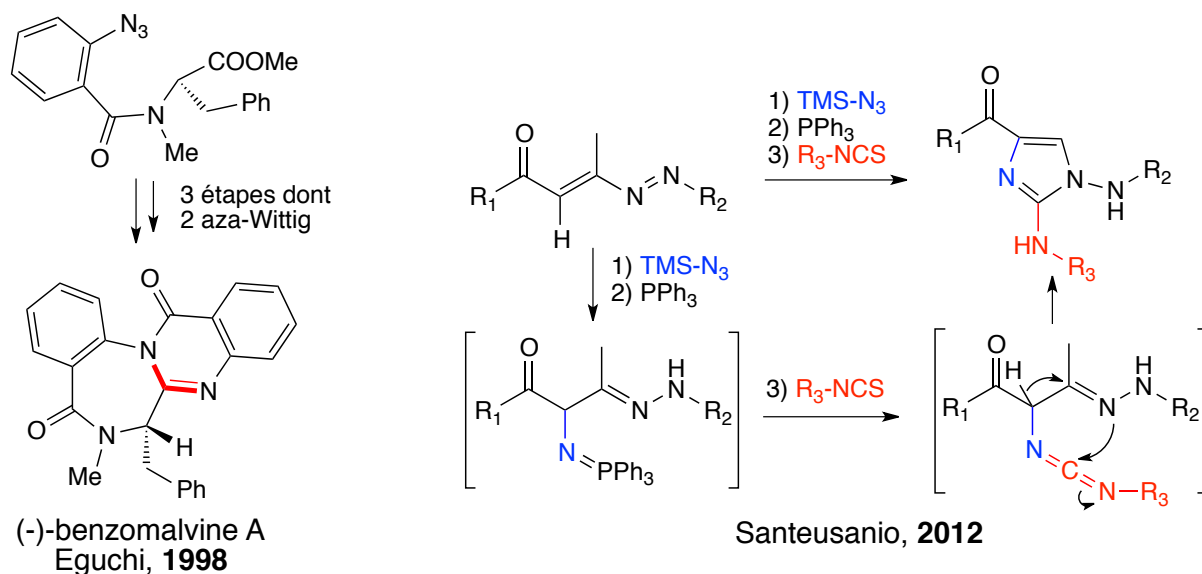


Schéma 24 - Applications de la réaction d'aza-Wittig en synthèse organique

De plus, cette réaction peut s'effectuer en cascade ou en tandem avec d'autres réactions pour arriver à la formation de molécules complexes en peu d'étapes comme par exemple la formation « *one-pot* » d'imidazoles substitués décrite par S. Santeusano récemment (Schéma 24 – droite).⁶⁸

c. Ligation de Staudinger

La réaction d'aza-Wittig a inspiré au groupe C. R. Bertozzi une nouvelle réaction de formation de liaison amide connue sous le nom de ligation de Staudinger. Dans ce processus, l'iminophosphorane est piégé par la proximité immédiate d'un électrophile (un ester) conduisant en présence d'eau à la formation d'une liaison amide et d'un oxyde de phosphine piégé (Schéma 25 – gauche).⁶⁹ Les groupes de C. R. Bertozzi⁷⁰ et R. T. Raines⁷¹ ont ensuite développé de manière indépendante des versions « sans traces » de la réaction, c'est à dire produisant une liaison amide et un oxyde de phosphine comme déchet (qui ne reste pas lié à la molécule comportant la liaison formée, Schéma 25 – droite). Enfin le mécanisme exact de la réaction a été élucidé par C. R. Bertozzi et R. G. Bergman en 2005.⁷²

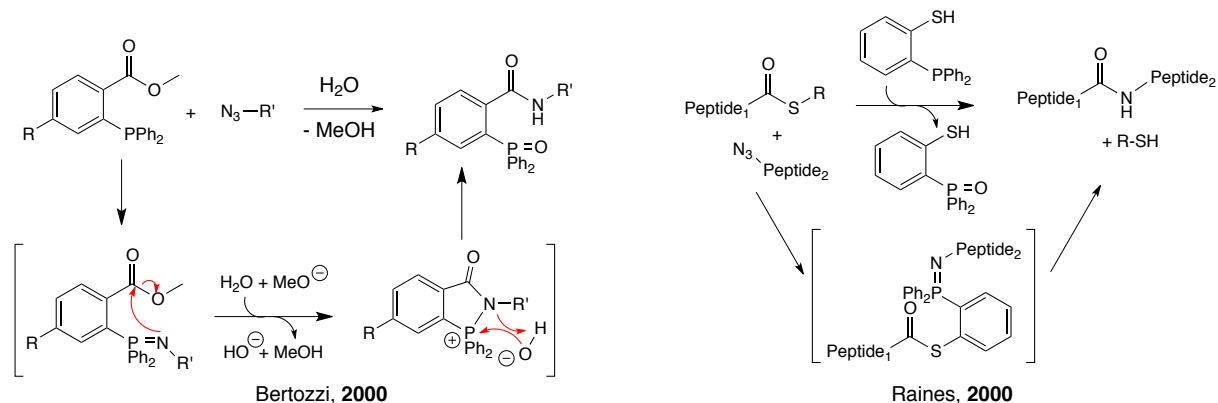


Schéma 25 - Principe et mécanisme de la ligation de Staudinger avec ou sans trace

L'intérêt majeur de cette réaction est en biologie, puisque les deux partenaires de la réaction, l'azoture et la phosphine sont « bio-orthogonaux », c'est-à-dire qu'ils n'interagissent pas avec d'autres composants au niveau cellulaire. Par ailleurs, la réaction se déroule à température ambiante, n'est pas ou peu dépendante du pH et procède en milieu aqueux. De plus, la liaison formée (un amide) est robuste et est extrêmement courante au niveau cellulaire. Cela laisse imaginer la possibilité d'utiliser cette réaction pour assembler des composants biologiques (peptides, cellules, anticorps, sonde fluorescente, etc.) à des fins de synthèse ou de marquage, à la fois *in-vitro* et *in-vivo* (Schéma 26).⁷³

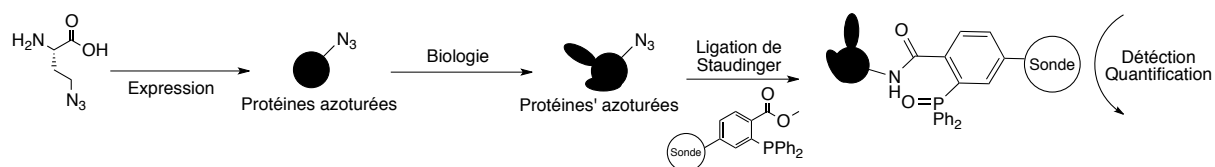


Schéma 26 - Application de la ligation de Staudinger du point de vue biologique

Cette thèse ayant pour objet l'étude de ligands pinceurs iminophosphorane, nous allons maintenant nous intéresser à cette famille de ligand avant d'introduire les objectifs de ce travail.

III. Les Ligands Pinceurs

Le terme de ligand « pinceur » ou « pince » est apparu dans la littérature au cours des années 1980 après les travaux novateurs de C. J. Moulton et B. L. Shaw en 1976 (Schéma 27),⁷⁴ il désignait au départ les ligands L_2X de type PCP, c'est à dire comportant deux phosphines et un atome de carbone déprotoné.

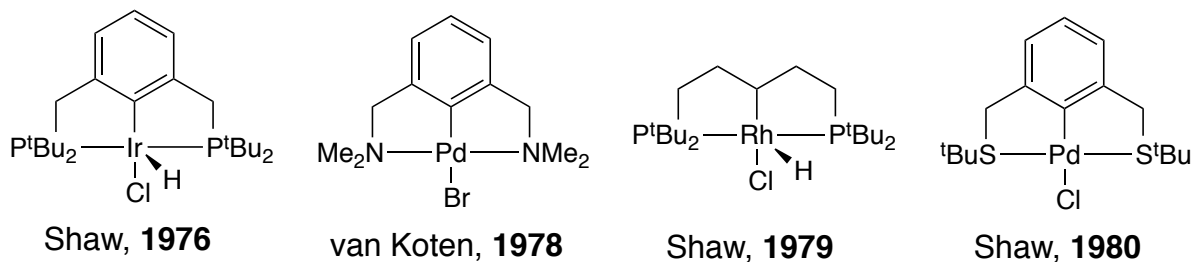


Schéma 27 - Exemples et diversification des ligands pinceurs

Cette nomenclature s'est rapidement étendue à l'ensemble des ligands de type ECE ($E = P$,⁷⁴ N ,⁷⁵ S ,⁷⁶ O ⁷⁷), la question de l'hybridation du carbone central s'est ensuite posée⁷⁸ (sp^2 vs. sp^3 – Schéma 27). On a enfin assisté dans les années 2000 à une très large diversification des architectures de ces ligands, incluant de nouveaux hétéroatomes ou encore des fragments chiraux. Au final, le terme de ligand pinceur désigne aujourd'hui l'ensemble des ligands tridentes (XYZ) neutres, mono-, di- ou tri-anioniques, imposant naturellement une géométrie méridionale (*mer*-X,Y,Z) autour du métal (Schéma 28). La chimie de ces espèces a fait l'objet de nombreux livres,^{79,80} et revues.^{81–87}

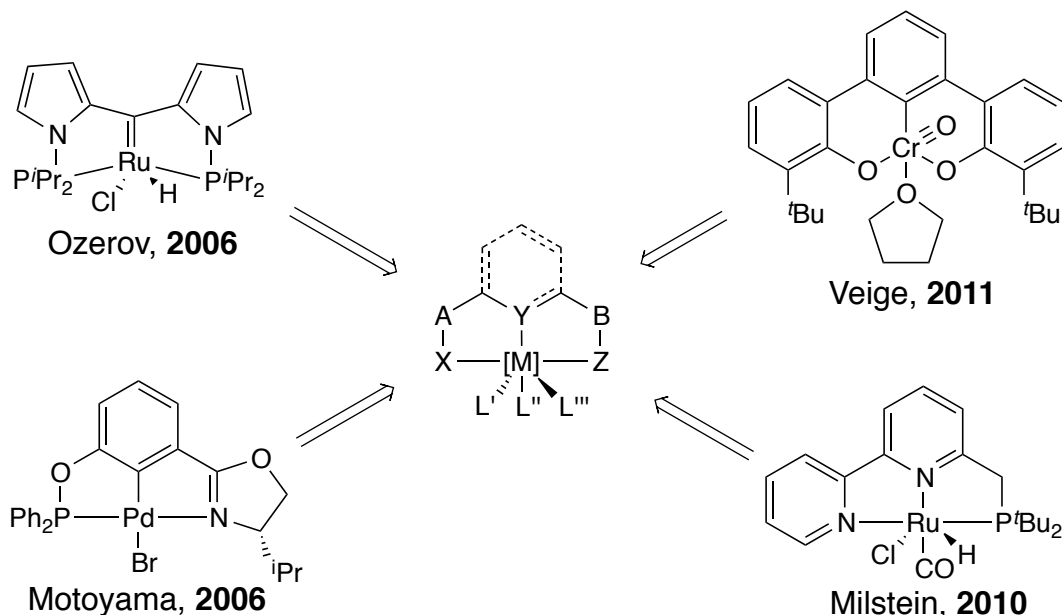


Schéma 28 - Le motif "pinceur" et quelques exemples dérivés

L'engouement initial autour de ces espèces s'explique par la grande stabilité thermique des complexes formés. Par exemple, les travaux de A. S. Goldman sur des pinceurs di- ou tétra-hydrures d'iridium attestent de leurs stabilités au delà de 200°C.⁸⁴ De plus la géométrie *mer* laisse accès à trois sites de coordination adjacents (pour une géométrie octaédrique) et donc une possible réactivité avec

un ou plusieurs substrats.⁸⁵ Enfin les modifications structurales sont relativement aisées, permettant de moduler finement les paramètres électroniques et stériques des complexes formés et ainsi pouvoir influencer les applications, catalytiques en particulier, de ces espèces.⁷⁹

1. Les pinceurs neutres

Au cours de ce travail, nous nous sommes particulièrement intéressés aux ligands pinceurs neutres, il en existe une large variété mais plusieurs grandes classes (XYZ) se distinguent : CNC, NNN, PNP et PNN. La plupart de ces ligands sont construits sur un squelette de lutidine substituée mais il existe d'autres architectures. Certains complexes et applications marquantes de ces familles seront détaillés par la suite.

a. Les ligands CNC

Cette classe de ligands s'est particulièrement développée au cours des quinze dernières années avec l'avènement des NHC. L'incorporation de telles unités dans un squelette de ligand pinceur s'est faite principalement sous l'impulsion des groupes de A. Danopoulos et E. Peris qui ont d'ailleurs publié deux revues sur le sujet.^{88,89}

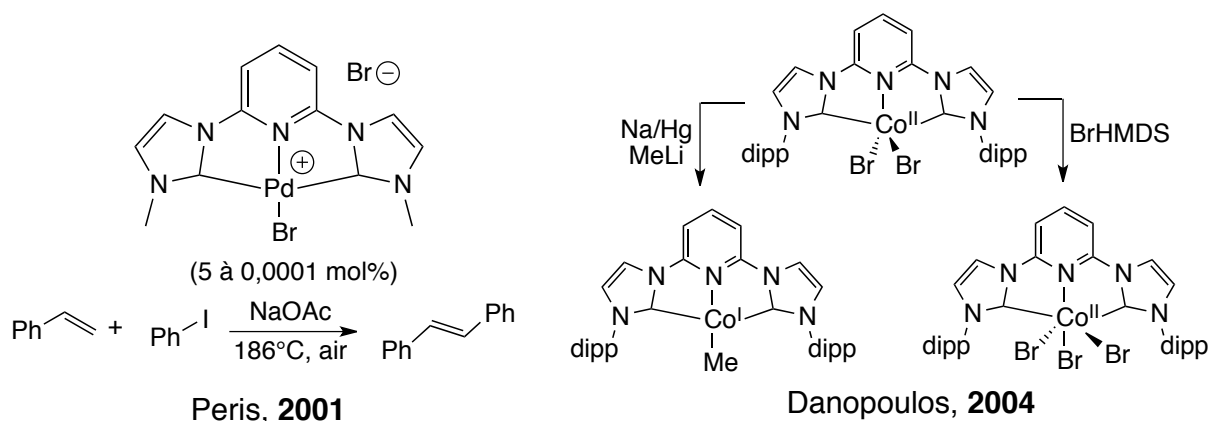


Schéma 29 - Exemples de ligands CNC

Le groupe de R. H. Crabtree et E. Peris ont, en particulier, pu mettre en évidence la grande stabilité thermique d'un complexe de palladium possédant un ligand CNC neutre (Schéma 29 – gauche).⁹⁰ En effet, ce complexe est synthétisé au reflux du DMSO à 140°C. Il est, par ailleurs, capable de promouvoir le couplage de Heck entre le styrène et l'iodobenzène au reflux du diméthylacétamide (184°C) en présence d'air. La formation de colloïde de palladium ayant été exclue par le test de la goutte de mercure et l'absence de période d'initiation. Cet exemple met en évidence que ce n'est pas uniquement la liaison carbone-métal des pinceurs anioniques (de type ECE - Schéma 27) qui est responsable de la grande stabilité de ces espèces mais aussi le motif chélate du pinceur.

La versatilité de ces pinceurs CNC a pu être mise en évidence par l'équipe de A. Danopoulos. En effet, le même ligand substitué par des diisopropylphényles (dipp) peut s'accommoder, sans isomérisation,

du cobalt entre ses degrés d'oxydation (I) et (III). De plus, cet exemple met en évidence la robustesse de ces ligands vis-à-vis des milieux réducteurs et oxydants.⁹¹

b. Les ligands NNN

Le terme de ligand pinceur peut englober de nombreuses espèces comportant trois donneurs azotés, en particulier le motif bien connu des terpyridines. Ces ligands bien antérieurs à l'apparition du terme « pinceur » répondent à l'ensemble des critères pour cette dénomination. Pour autant la notion de pinceur sous-tend généralement une hétérogénéité dans les fonctions coordinantes. C'est pourquoi nous nous focaliserons sur des ligands possédant au moins deux types de groupes coordinants.

Une autre classe de ligands pinceurs NNN largement utilisés est la famille des Pyridines-Bis(Oxazolines) (PyBOx). Ces ligands ont été introduits initialement par H. Nishiyama en 1989 pour l'hydrosylation énantiosélective de cétones et ont donné des résultats très prometteurs avec des excès énantiomériques de 94% (Schéma 30 – gauche).⁹² Dès lors, l'usage de ces ligands s'est répandu, ils ont en particulier été repris par le groupe de D. A. Evans qui, en s'appuyant sur leur symétrie C_2 ,⁹³ a pu brillamment rationaliser leurs mécanismes d'énantiosélectivité.⁹⁴

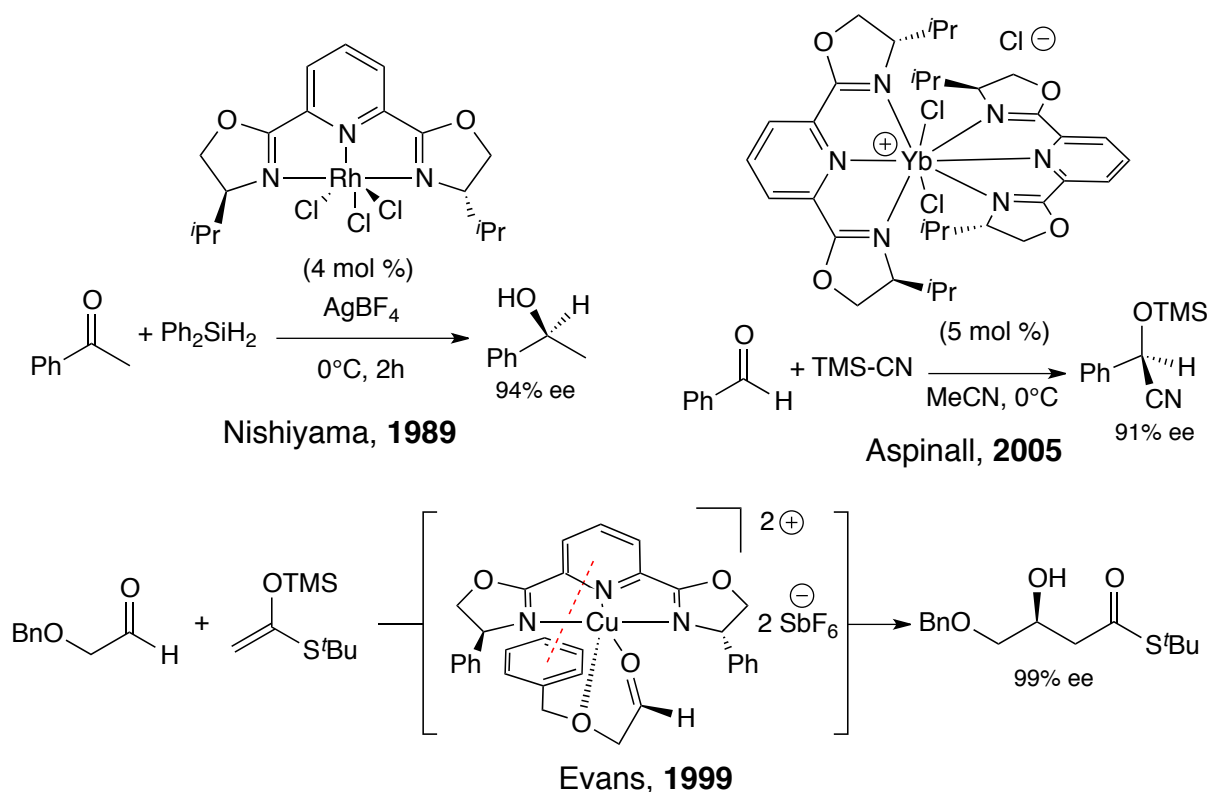


Schéma 30 - Applications des PyBOx à la catalyse énantiosélective

En particulier dans le cas de l'addition d'aldol catalysés par des complexes de cuivre(II), l'équipe de D. A. Evans a mis en évidence que la stéréochimie du produit formé était inversée par l'usage de la PyBOx par rapport à la Bis(Oxazoline) (BOx) correspondante.^{95,96} Ils ont en particulier pu isoler l'intermédiaire réactionnel prochiral responsable de l'énantiosélection (Schéma 30 – bas), sa discrimination est renforcée par une interaction π (« π -stacking ») entre les cycles aromatiques de la pyridine et du groupement benzyle porté par le substrat. Dans ce cas, c'est la rigidité du ligand due au

motif de pinceur et donc l'organisation accrue des états de transition qui est responsable de la très bonne énantiosélectivité induite par les PyBOx en catalyse asymétrique.

De plus, les PyBOx présentent l'avantage d'élargir la sphère de coordination du ligand par rapport aux BOx et donc d'envisager leurs usages avec les lanthanides, qui sont de très forts acides de Lewis. Ces complexes sont généralement d'excellents catalyseurs pour les réactions d'additions sur les groupements carbonylés comme par exemple la silylcyanation. Ainsi les complexes mono- ou bis-ligandés d'ytterbium(III) décrits par le groupe de H. C. Aspinall permettant d'effectuer cette réaction avec des excès énantiomériques jusqu'à 91% (Schéma 30 – droite).⁹⁷

Les PyBOx sont un exemple particulier de la famille des bis(imino)pyridines qui représente une bonne partie des ligands neutres NNN. Les complexes formés à partir de bis(imino)pyridines ont des applications très variées allant de la séparation des actinides et des lanthanides⁹⁸ jusqu'à la catalyse de polymérisation. Sur ce dernier point, on peut citer un exemple récent du groupe de C. Redshaw (Schéma 31 – gauche), où une série de pré-catalyseurs de fer(II) reposant sur un ligand bis(imino)pyridine dissymétrique permettent de réaliser la polymérisation de l'éthylène en présence de méthylaluminoxane modifié (MMAO).⁹⁹

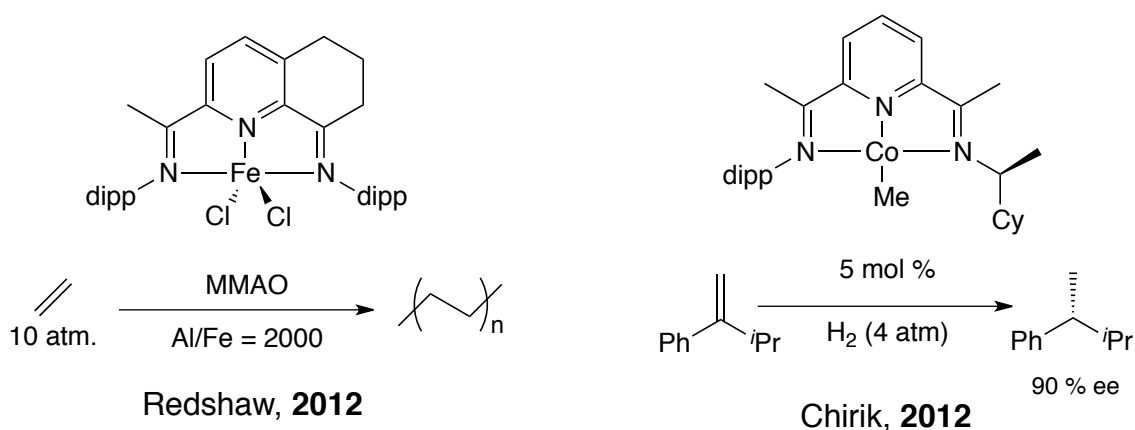


Schéma 31 - Applications des ligands bis(imino)pyridines à la catalyse

La chimie de coordination et la réactivité non-innocente des ligands bis(imino)pyridines ont particulièrement été développées par P. J. Chirik comme nous le verrons dans la suite de ce manuscrit. Ce groupe a aussi développé des catalyseurs chiraux de symétrie C_1 capables de réaliser l'hydrogénation énantiosélective d'alcènes ne présentant pas de groupe coordinant avec des excès énantiomériques corrects (Schéma 31 – droite).¹⁰⁰ Ces deux exemples mettent en évidence la capacité des ligands pinceurs et en particulier bis(imino)pyridine à stabiliser les métaux de la première ligne, en particulier dans leurs bas degrés d'oxydation (Co^I dans l'exemple de P. J. Chirik et l'activation par les alkyles-aluminiums induit une ou plusieurs réductions dans l'exemple de C. Redshaw). Ces deux exemples montrent aussi qu'une plateforme telle qu'un ligand pinceur permet de développer des catalyseurs comportant des métaux non-nobles et/ou non-toxiques. En effet les systèmes classiques de polymérisation des oléfines exploitent généralement le chrome¹⁰¹ et le nickel,¹⁰² connus pour leurs toxicités et peuvent donc limiter l'usage des polymères formés vis-à-vis des applications biomédicales par exemple. De manière similaire, les catalyseurs d'hydrogénation utilisent souvent le rhodium, le

ruthénium et l'iridium dont le coût et la toxicité sont élevés, le cobalt représente donc une alternative économique, écologique et sanitaire très intéressante dans ce cas.

Il existe par ailleurs de nombreux ligands comportant une fonction amine tertiaire, comme des analogues tridentes de la TMEDA,¹⁰³ ou des bis(pyridino)amine.¹⁰⁴ Pour autant ces ligands servent généralement de ligands ancillaires pour la stabilisation de cations métalliques et de part leurs flexibilité accrue n'impose pas forcément une géométrie *mer*. Les analogues aminés des bis(imino)pyridine ont quant à eux été bien moins développés, on peut tout de même citer les travaux de G. van Koten à la fin des années 1990. Son équipe a pu mettre en évidence que la réaction entre ce ligand et un précurseur de ruthénium(II) ($[\text{RuCl}_2(\text{nb})]_n$, nb = norbornadiène) sous une atmosphère d'azote conduisait à la formation d'un complexe dimérique ponté par une molécule de diazote (Schéma 32).¹⁰⁵

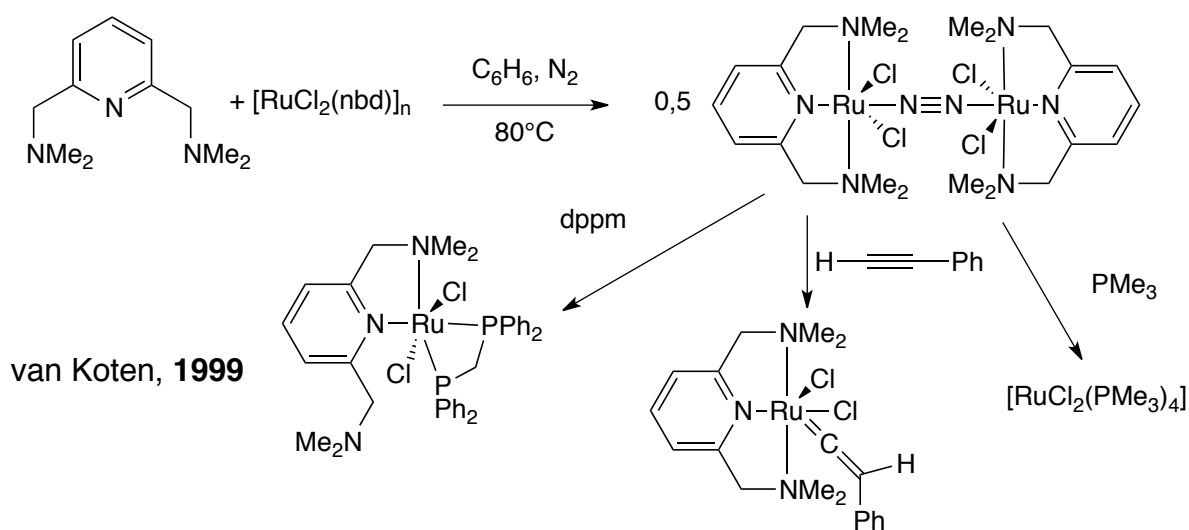


Schéma 32 - Réactivité des complexes de ruthénium du ligand bis(diméthylamino)pyridine

G. van Koten a ensuite étudié la réactivité de ce complexe vis-à-vis de différents substrats : la réaction avec le phénylacétylène, conduit à un vinylidène après un réarrangement (Schéma 32).¹⁰⁶ La stabilité du complexe-diazote vis-à-vis d'autres groupes coordinants a été examinée : en présence de triméthylphosphine, le complexe ($[\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$) est formé et le ligand relargué. De manière inverse, en présence de diphénylphosphinéméthane (dppm), un des substituants aminés se décroche du ruthénium pour accommoder la dppm dans la sphère de coordination du métal.¹⁰⁷ L'ensemble de ces équilibres de complexation, dans ce cas particulier, met en évidence une propriété commune à l'ensemble des pinceurs dérivés de la lutidine : malgré la rigidité du ligand imposant la géométrie *mer*, les « bras » peuvent, sous certaines conditions, se décoordiner pour accommoder un substrat externe, sans conduire nécessairement au relargage du ligand. Ce phénomène dit d'hémilabilité, est favorisé chez les ligands pinceurs par la libre rotation autour de la liaison benzylique et la coordination, encore bidente, du ligand final.

c. Les ligands PNP

Historiquement, les premiers ligands pinceurs PNP sont bien antérieurs aux travaux de B. L. Shaw en 1976. En effet dès 1966, l'équipe de G. R. Dobson synthétise un ligand PNP et étudie sa

chimie de coordination avec le molybdène(hexacarbonyle)¹⁰⁸ puis avec le chrome et le tungstène (Schéma 33).¹⁰⁹ Pour autant la flexibilité de ce ligand ne permet pas de parler avec certitude de ligand pinceur au sens strict du terme (coordination *mer*) sans information structurale plus poussée. Parallèlement, l'équipe de L. Sacconi s'intéresse à des ligands PNP très similaires et publie une étude de leur coordination au cobalt(II) et nickel(II) en 1968 (Schéma 33).¹¹⁰ Dans ces deux cas, la confirmation de la structure des complexes intervient quelques années plus tard avec l'avènement de la diffraction des rayons X sur monocristaux. Le complexe carbonyle de chrome de G. R. Dobson ne peut pas être qualifié de pinceurs puisque que le ligand adopte une géométrie *fac*.¹¹¹ A l'inverse le complexe de nickel de L. Sacconi est bien le premier pinceur caractérisé par diffraction des rayons X (Schéma 33).¹¹² Il apparaît qu'un lien alkyle peut induire une isomérisation facile du ligand comme démontré beaucoup plus récemment par le groupe de M. L. Neidig.¹¹³ Au contraire, la présence d'une pyridine centrale permet en théorie de totalement exclure ce phénomène. La synthèse d'un tel ligand est réalisée en 1971 par l'équipe de S. M. Nelson qui étudie dès lors sa coordination avec le fer(II), cobalt(II) et nickel(II) (Schéma 33).¹¹⁴ Même si la nature de ligand pinceur ne fait que peu de doute dans ces complexes, la première caractérisation par diffraction des rayons X d'un complexe portant un ligand bis(phosphinométhyl)pyridine n'intervient qu'en 1994 par l'équipe de D. L. DuBois.¹¹⁵

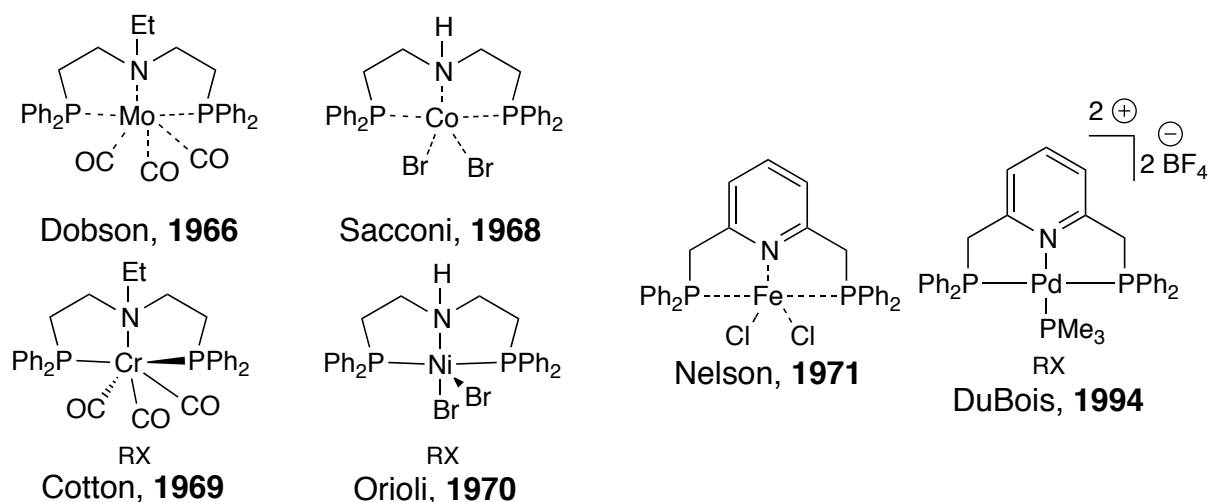
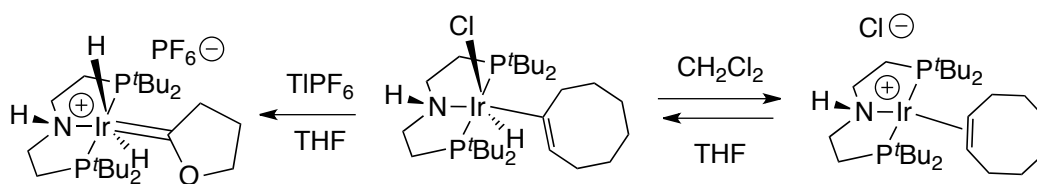


Schéma 33 - Premiers exemples de ligands PNP

Nous nous intéresserons donc d'abord aux ligands PNP comportant une amine centrale avant de nous focaliser sur ceux formés autour d'une pyridine.

Après les travaux des groupes de G. R. Dobson et L. Sacconi, ces ligands furent laissés de côté jusqu'au travaux de P. G. Edwards dans les années 1990 qui propose une nouvelle synthèse permettant d'introduire des substituants alkyles sur le phosphore.¹¹⁶ C'est seulement dans les années 2000 que l'étude de la chimie de coordination de ces espèces reprit, en particulier sous l'impulsion des groupes de D. G. Gusev^{117,118} et S. Schneider. Ce dernier s'est plus particulièrement intéressé aux complexes d'iridium.^{119,120} Lors de la réaction du ligand avec $[\text{IrCl}(\text{COE})_2]_2$ (COE = cyclooctène), un complexe hydruire d'iridium(III) ayant effectué une addition oxydante sur une des liaisons C-H vinylique du COE (Schéma 34) est obtenu. De manière intéressante cette addition oxydante s'avère réversible en modifiant le solvant. En effet, lors de la redissolution des cristaux dans du dichlorométhane, le

complexe de coordination avec l'iridium(I) peut être caractérisé. Enfin, l'ajout de THF conduit de manière réversible à l'insertion de l'iridium dans la liaison vinylique.

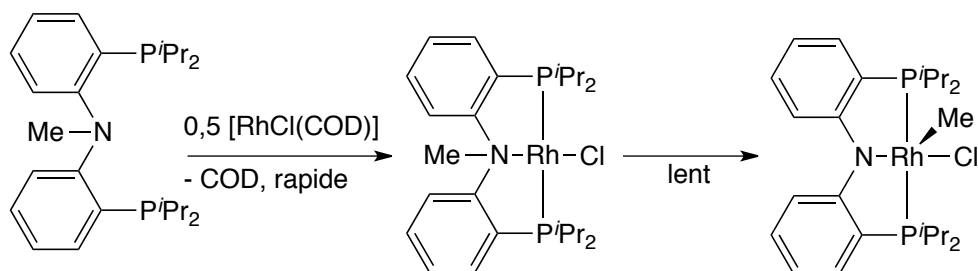


Schneider, 2009

Schéma 34 - Activation de liaison C-H par un complexe pinceur d'iridium

Par ailleurs, l'équipe de S. Schneider a pu mettre en évidence que la déchloration de ce complexe permettait l'activation du THF pour former un étonnant complexe carbène de Fischer di-hydrures (Schéma 34 – gauche). L'absence d'effet isotopique lors du passage au THF-d⁸ laisse penser que ce ne sont pas les deux insertions successives qui sont cinétiquement déterminantes, mais l'équilibre Ir(III)/Ir(I) suivi de l'échange de ligand entre le COE et le THF.

En parallèle des travaux de S. Schneider et D. G. Gusev, le groupe d'O. V. Ozerov a développé un ligand PNP proche, l'espaceur alkyle est remplacé par un groupement phényle, imposant donc une rigidité accrue (Schéma 35).



Ozerov, 2004

Schéma 35 - Activation intramoléculaire par un pinceur PNP de rhodium

En étudiant la réaction de ce ligand avec le rhodium et l'iridium, ils ont pu mettre en évidence une réaction d'addition oxydante intramoléculaire de la liaison carbone-azote méthylique (Schéma 35).^{121,122} Si dans le cas de l'iridium la réaction est rapide, pour le rhodium il est possible d'isoler l'intermédiaire de rhodium(I), une étude cinétique de sa transformation permet de confirmer un mécanisme intramoléculaire.

Les deux exemples précédents mettent en évidence un avantage de la coordination méridionale des ligands pinceurs : dans de tels complexes, les orbitales « apicales » du métal (dz^2 par exemple) sont facilement accessibles et peuvent donc conduire à des activations C-X (X = H, C, N, etc.) intramoléculaires ou celle de substrats se présentant sur ces sites vacants, tout en stabilisant l'espèce formée. Cela peut être confirmé par le grand nombre de complexe-hydrures connus avec des ligands pinceurs.

Par ailleurs ces ligands PNP comportant une amine centrale tendent à former facilement des complexes amidures PNP soit par déprotonation, déalkylation ou coopération métal-ligand comme

nous le verrons plus loin. Cela tient sans doute à la planéarisation de l'azote central induite lors de ce processus, conduisant donc à une stabilité accrue en favorisant l'arrangement plan carré.

Nous allons maintenant nous intéresser aux ligands PNP formé à partir d'une pyridine centrale dont la planéarité sera donc accrue. Les premiers travaux sur ce type de ligands ont été entrepris en 1971 mais comme pour leurs analogues aminés, l'étude de la chimie de coordination de ces espèces est restée relativement marginale et seulement focalisée sur les ligands portant des aryle-phosphines.^{105,110,123-127} C'est seulement dans les années 2000 que l'intérêt pour ces ligands a repris, en particulier avec les travaux de D. Milstein.

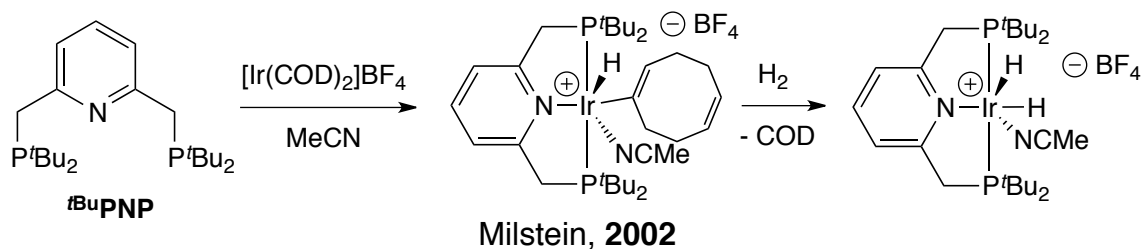


Schéma 36 - C-H activation et réaction avec le dihydrogène d'un pinceur PNP

L'équipe de ce dernier a rapidement mis en évidence que la réaction entre le ligand **tBuPNP** et $[\text{Ir}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ donnait lieu à une activation C-H vinylique,¹²⁸ similaire à l'exemple de S. Schneider (Schéma 34).¹²⁰ Dans ce cas-ci, l'addition n'est pas réversible et le complexe formé réagit avec le dihydrogène pour former un complexe dihydruiré et régénérer le COD (Schéma 36). Cette réaction d'insertion C-H vinylique peut être inhibée à partir d'un précurseur à ligand cyclooctène $[\text{Ir}(\text{COE})_2(\text{acétone})_2]\text{PF}_6$ formé *in-situ*. Après un temps plus court de réaction il est possible d'isoler un complexe d'iridium(I) $[\text{tBuPNPIr}(\text{COE})][\text{PF}_6]$ dont le COE n'a pas subi d'activation C-H (Schéma 37 – droite).^{128,129}

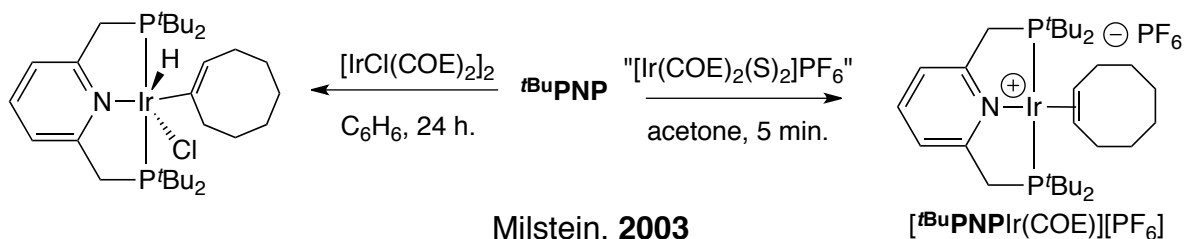


Schéma 37 - Activation vinylique ou non par un pinceur **tBuPNP** d'iridium(I)

Les études ultérieures de l'équipe de D. Milstein ont mis en évidence que $[\text{tBuPNPIr}(\text{COE})][\text{PF}_6]$ était capable d'activer facilement des liaisons C-H (Schéma 38). Lorsque ce complexe est mis en solution dans le benzène, l'insertion de l'iridium dans une des liaisons C-H est quantitative en deux jours à température ambiante ou en une heure à 60°C.¹²⁹ Encore une fois, un effet isotopique $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1$ est obtenu montrant que l'activation C-H n'est pas cinétiquement déterminante, au contraire de la décooordination du COE. $[\text{tBuPNPIr}(\text{COE})][\text{PF}_6]$ peut par ailleurs activer de nombreux composés aromatiques comme le *méto*-xylène ou le fluorobenzène.¹³⁰ L'activation de ce dernier peut donner trois isomères en fonction de la position du fluor sur le cycle benzénique. Dans un premier temps, un mélange statistique est obtenu (*o*:-*m*:-*p*-, 2:2:1) et conduit après un chauffage

prolongé à un mélange favorisant l'isomère *ortho* (*o*-:*m*-:*p*-, 2,8:0:1). La situation est différente lors de la réaction avec le chlorobenzène, le bromobenzène ou l'anisole. Après la formation d'un mélange statistique, les trois complexes évoluent vers la formation unique de l'isomère *ortho* (Schéma 38 – droite). Dans le cas de l'anisole, c'est la coordination du fragment méthoxy qui stabilise le complexe final. Pour les halogénobenzènes, c'est une interaction stabilisante de rétrodonation π entre l'halogène et l'iridium qui conduit, dans la structure cristallographique du complexe de chlorobenzène, à un allongement significatif de la liaison C-Cl.¹²⁹ Ce phénomène d'isomérisation montre, de plus, que l'insertion C-H est réversible dans la sphère de coordination du métal mais aussi de façon intermoléculaire puisque le chauffage prolongé du complexe de benzène (IrH-C₆H₅) dans le benzène-d⁶ conduit au complexe deutéré (IrD-C₆D₅) (Schéma 38 – bas). Ces observations expérimentales ont pu être corroborées par des calculs DFT.¹³⁰

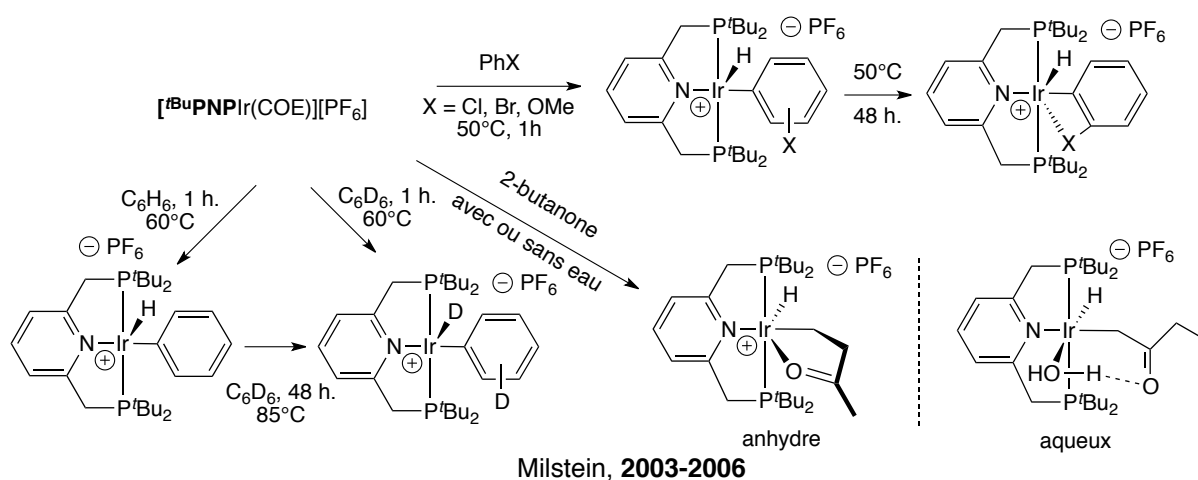
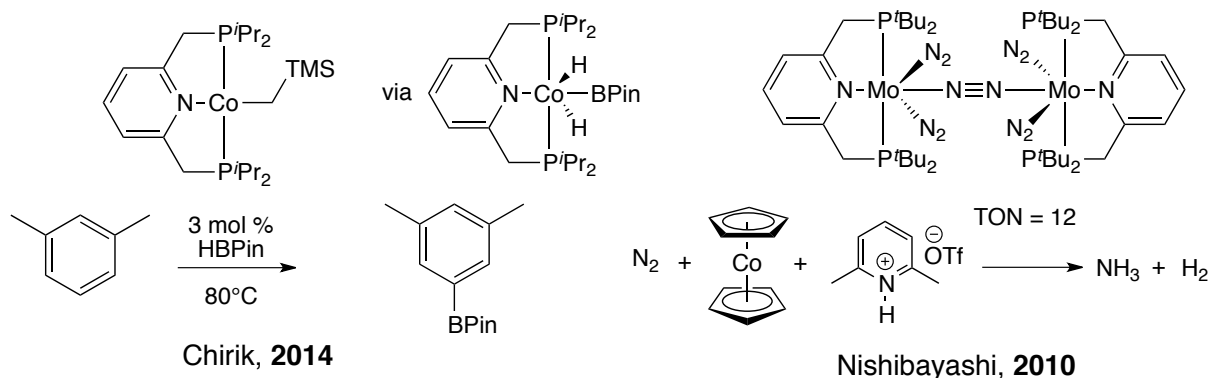


Schéma 38 - Activation de liaisons sp^2 et sp^3 par un pinceur d'iridium(I)

Outre les liaisons sp^2 , [**tBuPNPIr(COE)**][PF₆] peut aussi activer des liaisons sp^3 comme celles de l'acétone.¹³¹ Dans le cas de la 2-butanone, une divergence de réactivité très surprenante est observée (Schéma 38 – droite). En condition anhydre, les liaisons γ -CH sont préférentiellement activées conduisant ainsi à une stabilisation de complexe final par une coordination de la cétone sur l'iridium. A l'inverse en présence d'eau, les liaisons β -CH sont activées, cette insertion préférentielle s'explique par la formation de liaisons H entre une molécule d'eau coordonnée et la cétone insérée (Schéma 38 – coin inférieur droit).

Les exemples précédents du groupe de D. Milstein sont volontairement focalisés sur des complexes ne faisant pas intervenir la coopération métal-ligand qui sera abordée plus loin. L'usage de ces ligands trialkylphosphine ^{alk}PNP s'est aujourd'hui largement répandu. Le groupe de P. J. Chirik a par exemple récemment entrepris d'étudier la réactivité des complexes de cobalt portant le ligand ^{iPr}PNP.^{132,133} Il a notamment pu mettre en évidence que ces complexes de cobalt(I) étaient capables de catalyser la borylation d'aryles ou d'hétéroaryles non activés. Les études mécanistiques et ses travaux ultérieurs mettent en évidence qu'une telle réaction s'effectue par des intermédiaires di ou tri-hydrures de cobalt(III) (Schéma 39).

Schéma 39 - Applications des ligands PNP^{alk} à des catalyses innovantes

Une autre application spectaculaire de ces ligands est la synthèse d'un complexe de diazotomolybdène par l'équipe de Y. Nishibayashi, pouvant effectuer une des premières réduction catalytique du diazote en ammoniac (Schéma 39).¹³⁴⁻¹³⁷

A l'image des travaux de A. S. Goldman sur les ligands POCOP,⁸⁴ des analogues phosphinites (PONOP) des ligands PNP ont été développés parallèlement par l'équipe de D. Milstein¹³⁸ et de M. Brookhart. Ce dernier a en particulier mis en évidence que des complexes d'iridium(I) étaient lentement deutérés en présence de MeOD ou d'eau lourde (Schéma 40).¹³⁹

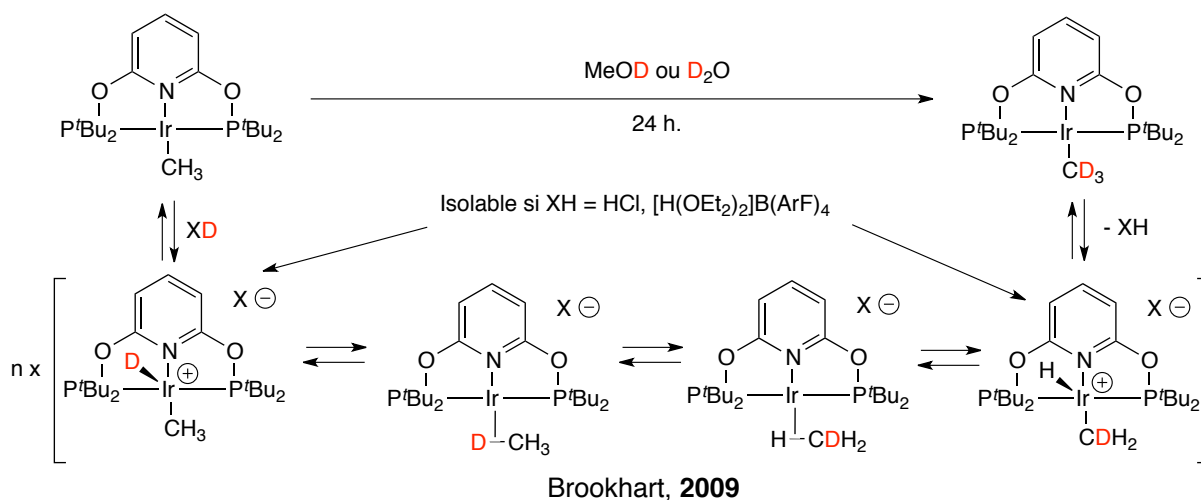


Schéma 40 - Deutération d'un complexe pinceur PONOP

Ils concluent à un mécanisme impliquant une addition oxydante de l'iridium sur le méthanol, conduisant par des équilibres de type σ -CAM¹⁴⁰ à l'incorporation statistique du deutérium dans la molécule finale. Ils ont en particulier mis en évidence certains de ces intermédiaires expérimentalement et théoriquement.^{139,141,142}

Par analogie avec les ligands PONOP, il est possible de remplacer l'oxygène par un azote, c'est ce qui a été fait par le groupe de K. Kirchner au milieu des années 2000.^{143,144} L'introduction d'un fragment NH peut en particulier permettre une déprotonation aisée de celui-ci comme nous le verrons par la suite, mais aussi la formation de liaisons H à proximité du métal dont nous avons vu qu'elles pouvaient modifier drastiquement la réactivité de ces espèces (Schéma 38). D'ailleurs, l'équipe de K. Kirchner a pu mettre à profit cette propriété des ligands PNNP pour une application potentielle à la détection du monoxyde de carbone.¹⁴⁵

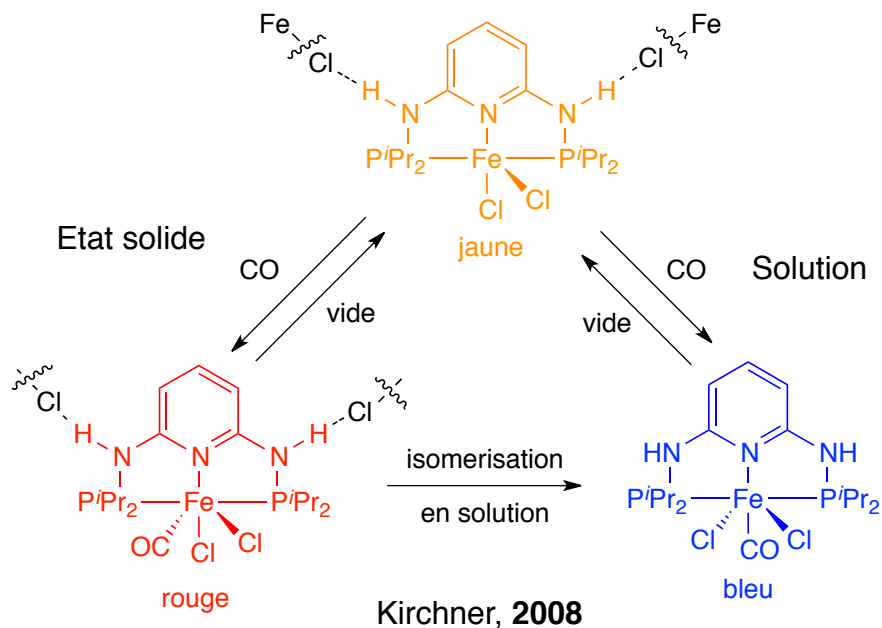


Schéma 41 - Réaction d'un pinceur PNNNP de fer avec le monoxyde de carbone

Dans cet exemple, l'équipe de K. Kirchner a mis en évidence que le complexe jaune de fer(II) formé à partir du ligand pinceur PNNNP forme un réseau tridimensionnel via la formation de liaison N-H---Cl-Fe (Schéma 41) à l'état solide. Sous une atmosphère de monoxyde de carbone, cette structuration supramoléculaire conduit à l'incorporation du CO en position apicale induisant une coloration rouge. Cette incorporation est rapidement renversable sous vide ou chauffage mais lente à pression atmosphérique (2 semaines). Ce processus se fait avec la conservation du réseau de liaison H et sans dégradation. Pour autant lorsque le complexe ayant incorporé du CO est mis en solution il s'isomériserait rapidement pour donner le complexe de coloration bleu présentant le ligand CO en *trans* de la pyridine centrale.

Pour conclure, les ligands PNP neutres formés sur une ossature de pyridine présentent quasiment exclusivement des substituants aryles (Ph) ou alkyles (^tBu, ⁱPr, Cy, Mes) sur l'atome de phosphore, l'originalité venant généralement de l'espaceur (CH₂, O, NH). Ces ligands sont donc généralement de forts donneurs σ et plus marginalement accepteurs π . En ce sens, il convient de mentionner un exemple du laboratoire d'un ligand PNP comportant un phosphole et présentant donc de fortes capacités π -acceptrices.^{10,146}

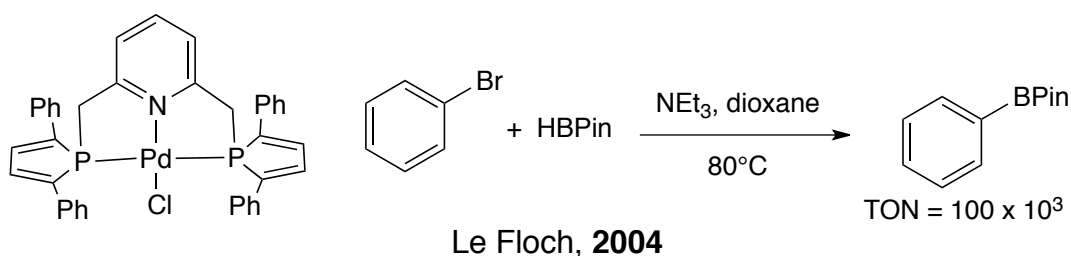


Schéma 42 - Exemple de ligand PNP basé sur un fragment phosphole

Les complexes de palladium(II) de ce ligand se sont d'ailleurs avérés être d'excellents catalyseurs de la réaction de Suzuki-Miyaura (Schéma 42). Il existe dans la chimie du phosphore une autre grande famille de composés π -accepteurs : les phosphaalènes. L'incorporation de ces espèces

dans un squelette de ligand PNP s'est développée récemment sous l'impulsion du groupe de F. Ozawa. Ce dernier a montré que ces ligands très π -accepteurs, de par la présence d'une orbitale $\pi^*(P=C)$ basse en énergie,¹⁰ sont capables de stabiliser facilement des métaux réduits, comme par exemple un complexe de fer(I) à 15 électrons (Schéma 43 – droite), même si le degré d'oxydation (I) du fer a pu être déterminé par une étude Mössbauer, ce genre de stabilisation n'est pas sans rappeler les travaux de P. J. Chirik sur les ligands NNN bis(imino)pyridine correspondants.

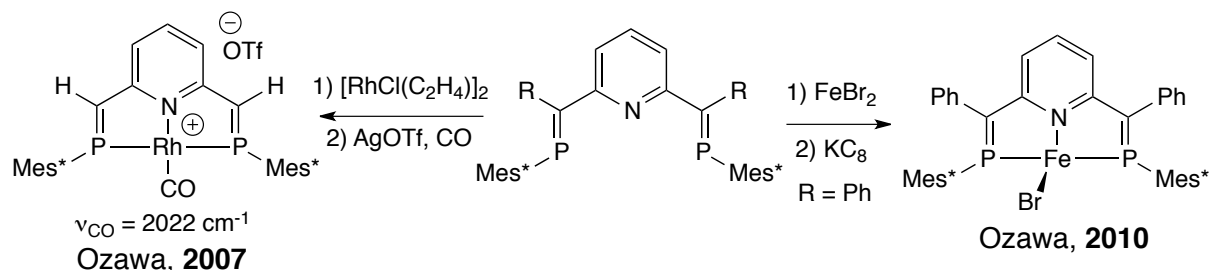


Schéma 43 - Ligands PNP phosphalcènes

Une autre manifestation de ces fortes propriétés π -acceptrices est la fréquence de vibration $\nu_{CO} = 2022 \text{ cm}^{-1}$ du complexe de rhodium(I) obtenue pour un ligand phosphalcène par l'équipe de F. Ozawa (Schéma 43 – gauche).¹⁴⁶ Une telle valeur est à comparer avec le complexe isostructural portant le ligand **PNP^{tBu}** qui donne une vibration $\nu_{CO} = 1982 \text{ cm}^{-1}$. Il existe donc une très large diversité électronique mais aussi stérique au sein des ligands pinceurs PNP et leurs propriétés peuvent donc être finement modulées.

d. Les ligands PNN

La plupart des ligands présentés jusqu'à présent étaient symétriques, pour autant au prix d'un effort synthétique, il est possible de former des analogues mixtes tirant profit de plusieurs fonctions coordinantes que nous avons vues précédemment. Encore une fois les travaux séminaux sur ce type de ligand datent des années 1970 par le groupe de L. Sacconi (Schéma 44).¹⁴⁸ Mais ce sont les travaux débutés en 2005 par l'équipe D. Milstein^{149–151} sur le ligand pinceur **^{tBu}PNN** (Schéma 44) qui ont contribué à l'engouement considérable^{83,85} autour de cette classe de ligand, ce dernier est d'ailleurs désormais commercial. Par la suite un certain nombre de ligands mixtes PNN (Schéma 44) ont émergé : l'équipe de D. G. Gusev a développé l'équivalent du **^{tBu}PNN** en série amine¹⁵² et D. Milstein a décrit la synthèse d'un ligand bipyridine-phosphine¹⁵³ dont l'équivalent aminé est apparu peu de temps après.¹⁵⁴

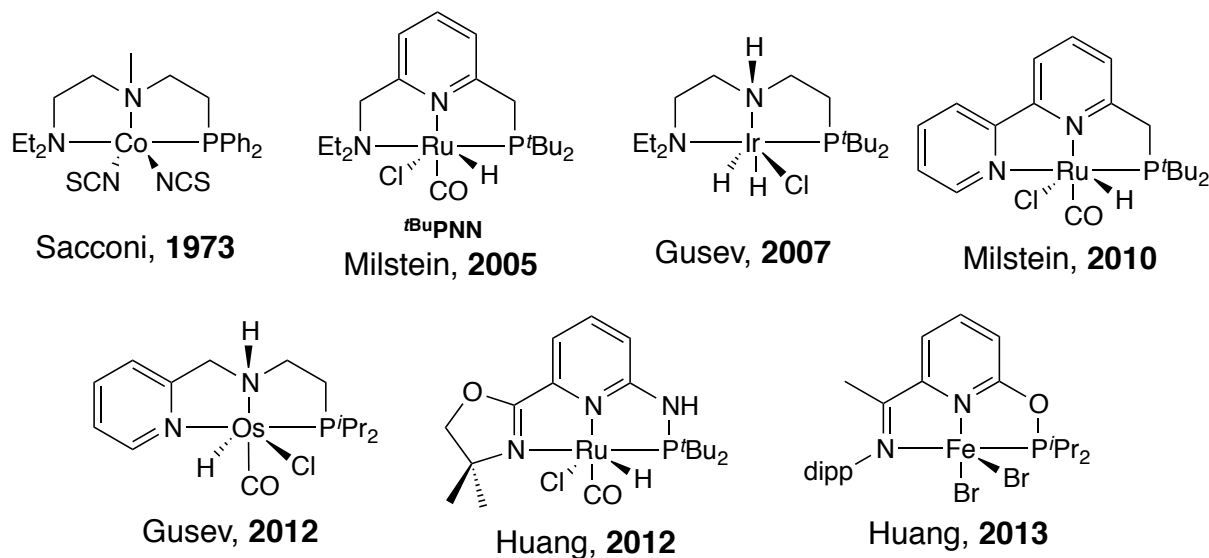
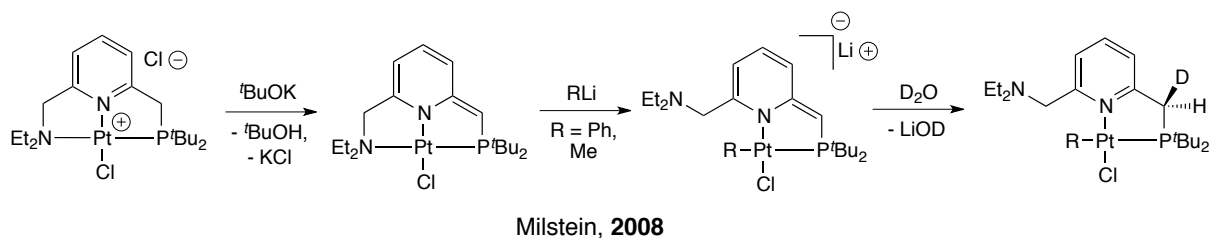


Schéma 44 - Exemples de ligands PNN

L'équipe de Z. Huang a elle aussi décrit plusieurs ligands pinceurs PNN très originaux (Schéma 44).^{155–159} L'engouement autour de ces ligands s'explique en partie par la dissymétrie électronique et stérique qu'ils induisent au niveau du métal et qui modifie drastiquement la réactivité des complexes engendrés, comme a pu le mettre en évidence *in-silico* l'équipe de Z.-X. Wang.^{160,161} Un autre avantage majeur de ces ligands, et particulièrement de ^tBuPNN, est la présence d'un groupement amine hémilabile qui peut jouer un rôle crucial dans la stabilité de certains intermédiaires, cela peut encore une fois être rationalisé par des calculs DFT^{160,161} mais aussi indirectement expérimentalement comme l'a fait l'équipe de D. Milstein en 2008 (Schéma 45).¹⁶²

Schéma 45 - Hémilabilité du bras amine du ligand pinceur PNN^{tBu}

Dans cet exemple, l'addition d'un ligand fortement coordonnant tel qu'un organo-lithien conduit à son addition sur le platine et la décoordination du bras amine plutôt qu'à une substitution classique du chlorure. Le mécanisme fait par ailleurs intervenir un processus de déaromatization du ligand lors de l'addition d'une base puis de réaromatization lors de l'addition d'un acide, sans que celle-ci ne supprime le phénomène d'hémilabilité, montrant sa généralité. Le ligand est donc « non-innocent » dans un tel processus et ce sujet sera l'objet de la prochaine section.

2. Non-innocence et coopération métal-ligand

Le terme de ligand « non-innocent » a été introduit initialement par C. R. Jørgensen en 1966,¹⁶³ il désignait ainsi des complexes dans lesquels une incertitude persistait dans la détermination

du degré d'oxydation formel du métal comme du ligand. Même si certains composés atteignent souvent les limites du modèle de Lewis ou de l'affectation d'un degré d'oxydation formel, la combinaison mais aussi la confrontation de différentes techniques expérimentales et théoriques permettent de nos jours d'établir des degrés d'oxydations « physiques »¹⁶⁴ et ainsi de clarifier ces phénomènes dont les implications dans la compréhension des systèmes bio-(in)organiques sont considérables.¹⁶⁵ Une revue de W. Kaim sur le sujet met en perspective ces notions.¹⁶⁶ Un comportement non-innocent désigne donc initialement un phénomène rédox de délocalisation (mono-) électronique. Pourtant plus récemment, ce terme a été employé pour désigner de nombreux systèmes où, sous l'action d'un stimulus extérieur (réactif, coordination), la sphère de coordination du métal et la structure du ligand sont affectées. Dans de tels processus ce sont des ruptures hétérolytiques (biélectroniques) de liaisons qui sont en jeu, on parlera donc plutôt de coopération métal-ligand.

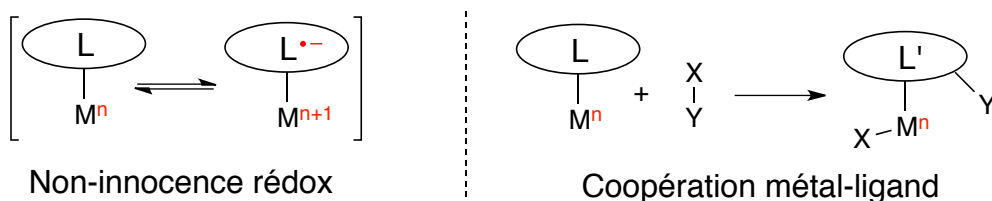


Schéma 46 - Différence entre non-innocence redox et coopération métal-ligand

a. Ligands pinceurs redox-actifs à comportement non-innocent

Il existe de très nombreux ligands non-innocents,¹⁶⁶ généralement bioinspirés¹⁶⁷ et présentant un donneur azoté à proximité d'un phénolate.¹⁶⁸ De nombreuses revues récentes traitent du sujet.^{165,166,169,170} Pour autant, il n'existe que peu d'exemples de ligands pinceurs neutres,^{171–173} présentant ces propriétés (Schéma 47). Les travaux de P. J. Chirik sur les bis(imino)pyridines que nous avons vus précédemment sont particulièrement importants à ce sujet.

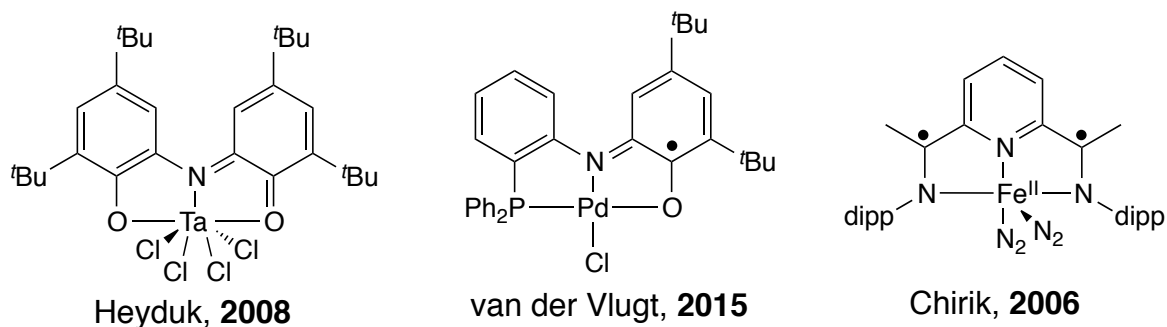


Schéma 47 - Ligands pinceurs non-innocents au sens rédox

K. Wieghardt avait pu mettre en évidence en 2000 le comportement non-innocent de ces ligands sur différents métaux¹⁷⁴ mais ce sont les travaux de l'équipe de P. J. Chirik sur leurs complexes de fer réduits dans le milieu des années 2000 qui ont révélé le potentiel de ces espèces.

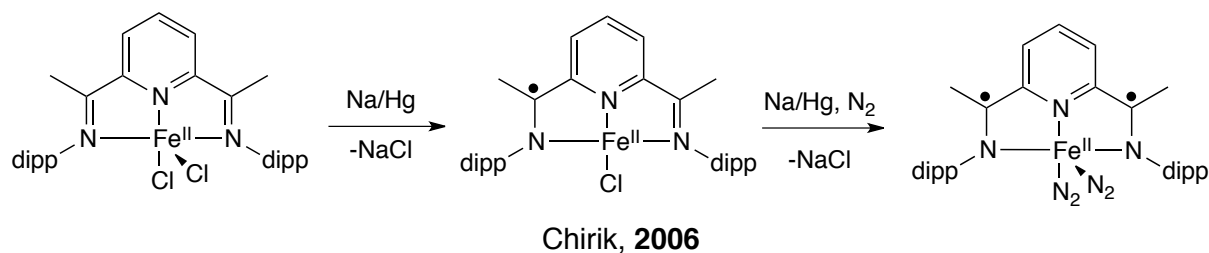


Schéma 48 - Réductions successives d'un pinceur de fer(II)

En 2006, ils ont pu mettre en évidence que les deux réductions successives d'un complexe de fer(II) étaient essentiellement centrées sur le ligand (Schéma 48), conduisant finalement à un complexe de fer(II)-diazote. Lors du remplacement des molécules de diazote par un ligand accepteur comme le monoxyde de carbone, le complexe garde toujours un fort caractère de fer(II) même si dans ce cas la contribution de la forme fer(0) augmente. Ces observations sont en particulier rationalisées par la spectroscopie Mössbauer et des calculs DFT.¹⁷³ Le ligand sert donc ici de réservoir à deux électrons, cette propriété a permis à P. J. Chirik d'imaginer des applications catalytiques très intéressantes d'un point de vue conceptuel mais aussi écologique, du fait de la grande abondance et la faible toxicité du fer.^{175–177}

Dans l'exemple présenté au Schéma 49, des énynes sont cyclisées puis réduites par le complexe de fer(II)-diazote présenté précédemment. Des expériences stœchiométriques et de marquage isotopique ont permis de montrer que l'ényne peut s'insérer pour former un métallacycle, les deux électrons stockés sur le ligand sont donc « revenus » sur le métal.

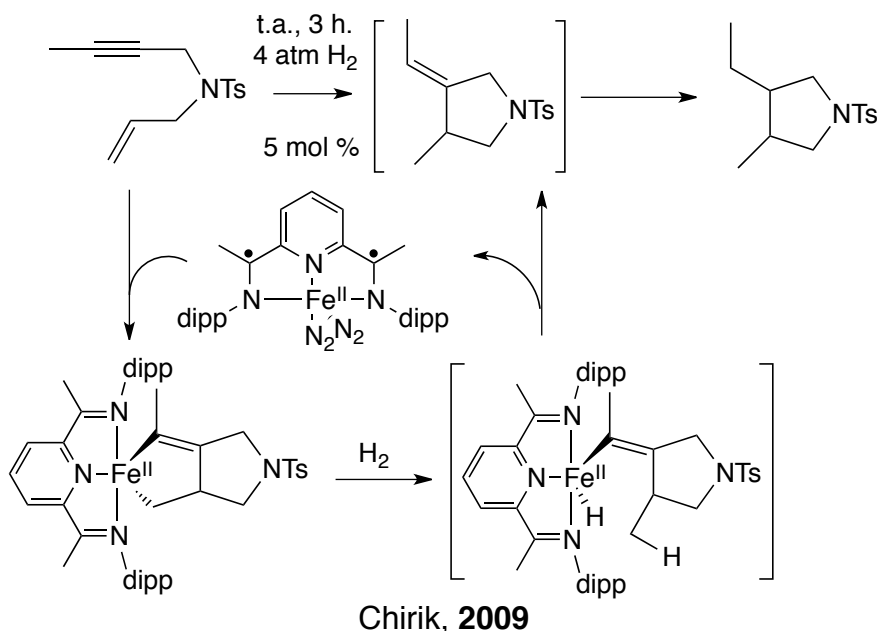


Schéma 49 - Cyclisations réductives d'énynes catalysés par un pinceur de fer

Par la suite, l'addition de dihydrogène permet de former un hydrure de fer(II) qui régénère le catalyseur initial en éliminant l'énynyl cyclisé, celle-ci est ensuite réduite par le complexe qui est lui-même un excellent catalyseur d'hydrogénation des alcènes.¹⁷⁶ L'existence du complexe de fer-hydrure

est par ailleurs corroborée par l'incorporation de deutérium sur les substituants *iso*-propyles du ligand en présence de D₂.¹⁷⁵

Cet exemple met en évidence le rôle crucial du ligand dans de tels processus en permettant le stockage et la libération des électrons. P. J. Chirik et K. Wieghardt disent qu'« il confère un caractère noble au métal ».¹⁷⁸ En effet, la plupart des réactions catalysées par des complexes organométalliques reposent sur des métaux nobles (l'hydrogénation : Rh, Ir, Ru ; couplages croisés : Pd). Cela s'explique par la propriété de ces métaux à posséder des couples redox séparés de deux unités permettant donc de « casser » et « former » des liaisons chimiques facilement. La situation est bien différente pour les métaux de la première ligne dont les couples redox classiques sont généralement séparés d'une unité. Par ailleurs, certains de ces degrés d'oxydation peuvent conduire à des ruptures de cycles catalytiques (réaction radicalaire, dismutation, formation de colloïde, *etc*). La nouveauté de l'approche de P. J. Chirik repose donc sur l'idée d'effectuer la réactivité au métal en stockant les électrons sur le ligand. Il a pu l'appliquer à un certain nombre d'autres réactions catalytiques. On remarquera les faibles charges catalytiques montrant bien la stabilité de ces espèces. Une revue récente fait la synthèse des progrès dans ce domaine.¹⁷⁹

b. La coopération métal-ligand

Au delà de l'ajustement des couples redox ou de la formation de géométrie particulière, un métal et un ligand peuvent coopérer pour activer de manière concertée des liaisons chimiques. De tels mécanismes présentent généralement l'avantage de conserver le degré d'oxydation formel du métal. Un point de départ dans l'étude de ce type de mécanisme remontent aux travaux de K. Noyori sur l'hydrogénation asymétrique de cétones par des complexes de ruthénium. Il a en effet mis en évidence que la présence d'un groupement N-H dans la sphère de coordination du métal était déterminante pour atteindre des bons niveaux de conversion et de d'induction asymétrique.¹⁸⁰⁻¹⁸²

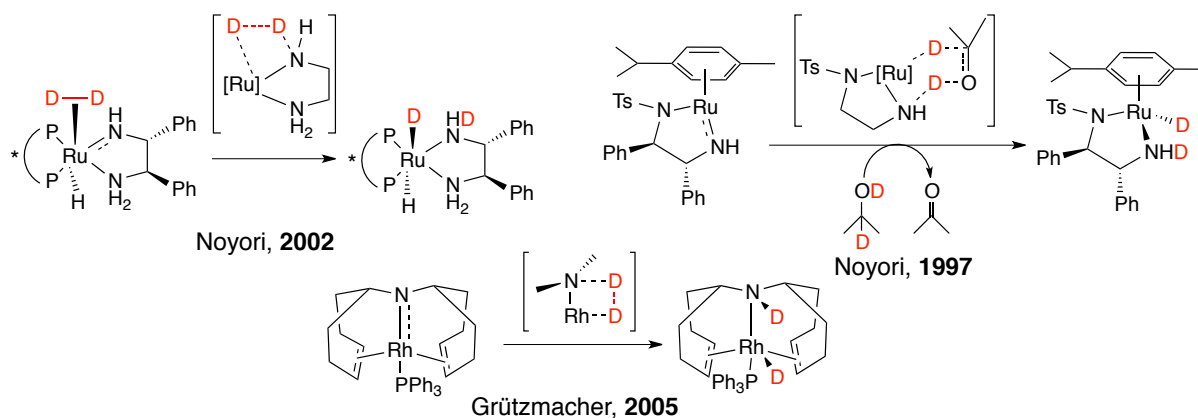


Schéma 50 - Coopération métal-ligand par effet NH

En effet, que se soit une hydrogénation par transfert ou directement par le dihydrogène, l'activation du pré-catalyseur se fait par transfert d'un proton sur l'azote et d'un hydruire sur le métal (Schéma 50). On parle généralement d'effet NH pour ce genre de processus. En 2005, H. Grützmacher a développé un système relativement proche avec le rhodium(I),¹⁸³ dans ce cas encore, le dihydrogène est rompu de manière hétérolytique, fournissant un complexe hydruire qui catalyse l'hydrogénation des

cétones ou des imines. Récemment une revue de K. Ding¹⁸⁴ fait état des apports de ces ligands, pinceurs ou non, comportant un groupement NH en catalyse mais aussi pour la formation d'assemblage supramoléculaire.

L'exemple de H. Grützmacher se rapproche du comportement d'un ligand pinceur, en particulier les exemples de ligands PNP aliphatiques évoqués précédemment (Schéma 34). En effet ceux ci réagissent de manière très similaire pour activer le dihydrogène. Dès 1983, M. D. Fryzuk avait pu mettre en évidence qu'un pinceur aliphatique d'iridium(I) réagissait avec le dihydrogène pour former après traitement, un complexe di-hydrure (Schéma 51) semblant résulter d'une addition oxydante classique.^{185,186}

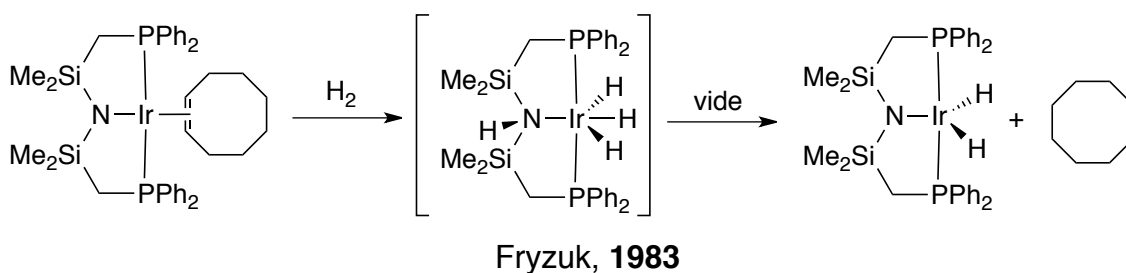


Schéma 51 - Activation réversible du dihydrogène par un pinceur PNP d'iridium

Pourtant en analysant la réaction *in-situ* sous une atmosphère d'hydrogène, M. D. Fryzuk a mis en évidence que deux molécules d'hydrogène étaient incorporées : une par addition oxydante et la seconde par activation hétérolytique par le ligand. Cette dernière étape étant réversible sous vide. Ce complexe s'avère par ailleurs être un bon catalyseur d'hydrogénation puisque le cyclooctène est rapidement transformé en cyclooctane. Par la suite le groupe de D. G. Gusev a montré que cette réactivité était identique en utilisant l'*iso*-propanol et était généralisable à un ligand possédant un squelette purement aliphatique,¹¹⁷ des résultats très similaires sont d'ailleurs obtenus dans le cas du ruthénium et de l'osmium (Schéma 52).^{118,187}

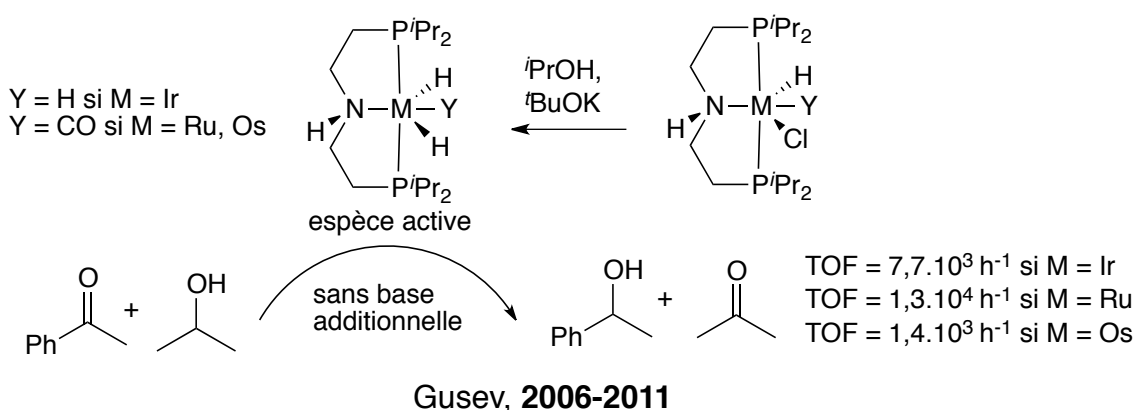


Schéma 52 - Hydrogénation de cétones par transfert par des complexes pinceurs

L'*iso*-propanol permettant d'induire la coopération métal-ligand, D. G. Gusev a utilisé ces complexes pour l'hydrogénation catalytique de cétones et d'imines par transfert avec des résultats très satisfaisants quel que soit le métal (Schéma 52). La basicité du ligand permet notamment d'éviter l'usage d'une base additionnelle.

Les analogues de ces composés comportant un espaceur aromatique sont eux aussi capables d'activer des liaisons Y-H polaires de cette manière comme l'a mis en évidence en 2010 l'équipe de O. V. Ozerov (Schéma 53).¹⁸⁸

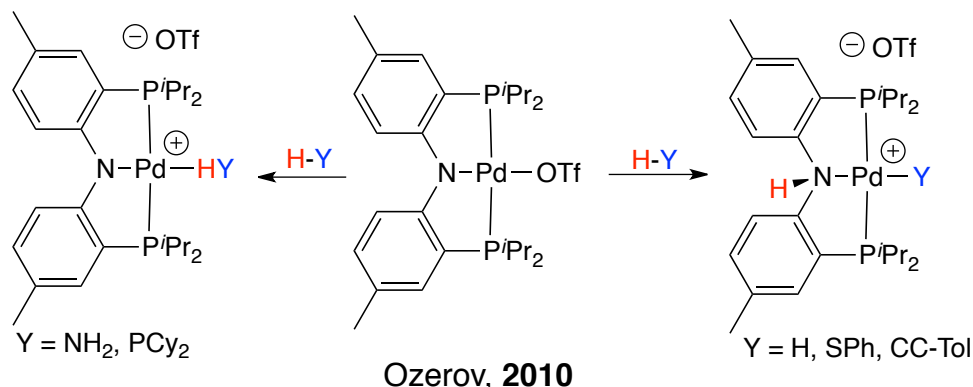


Schéma 53 - Activation de liaison HY par un complexe pinceur de palladium

Dans cet exemple, O. V. Ozerov a montré qu'un complexe pinceur PNP de palladium(II) était en mesure d'activer le dihydrogène, les thiols ou les alcynes par coopération métal-ligand. Par ailleurs, ce système ne peut pas activer tout type de liaisons polaires HY. En effet, l'ammoniaque et les phosphines primaires conduisent au simple adduit. Pour autant le palladium n'est sans doute pas le métal de choix pour ce type d'activation, en effet la géométrie plan carré classique nuit à la proximité spatiale du proton et de l'amidure dans l'étape de coopération.

Les exemples de coopération métal-ligand que nous avons vus jusqu'à présent reposent sur un équilibre amidure/amine. Un autre type de coopération fondée sur un couple imine/èneamide par l'intermédiaire d'un processus de déaromatisation et a été largement développé par D. Milstein dans les dix dernières années donnant lieu à des applications catalytiques très novatrices comme nous allons le voir par la suite. À la suite de ces travaux sur les complexes d'iridium comportant le ligand ^tBuPNP (Schéma 36),^{128,129} ainsi que sur l'hydrogénation de cétone par des complexes de ruthénium,¹⁸⁹ D. Milstein a rapidement réalisé que ce ligand présentait un caractère coopératif par l'intermédiaire des bras benzyliques comme il a pu le mettre en évidence sur l'iridium en 2006 (Schéma 54).¹⁹⁰

En effet, le complexe d'iridium(I) [^tBuPNPIr(COE)][PF₆] insère lentement, à température ambiante, le benzène pour former un complexe hydruure d'iridium(III) (Schéma 38). Lors de l'addition d'une base comme ^tBuOK dans le benzène, la solution fonce et un nouveau complexe d'iridium(I) est rapidement obtenu (Schéma 54). De plus du deutérium est incorporé au niveau des positions benzyliques du ligand lors de l'usage du benzène deutéré. Cela s'explique par la formation d'un complexe déaromatisé intermédiaire, celui-ci peut être isolé en effectuant la réaction dans le THF et a été analysé par diffraction des rayons X. Les longueurs de liaison permettent de conclure sans ambiguïté à une structure de pyridine désaromatisée, la forme carbanionique n'ayant qu'un poids négligeable. Un autre fait marquant pour attester de cette écriture de Lewis est les déplacements chimiques des protons portés par la pyridine qui passent d'aromatiques à vinyliques (5,4 ; 6,35 et 6,43 ppm). Le produit final est obtenu après insertion du benzène et régénération du ligand par transfert de l'hydruure sur celui-ci.

Par ailleurs lors de l'usage de benzène marqué, du deutérium est incorporé dans le ligand et de l'hydrogène est aussi incorporé dans le benzène soulignant la réversibilité des équilibres.¹⁹⁰

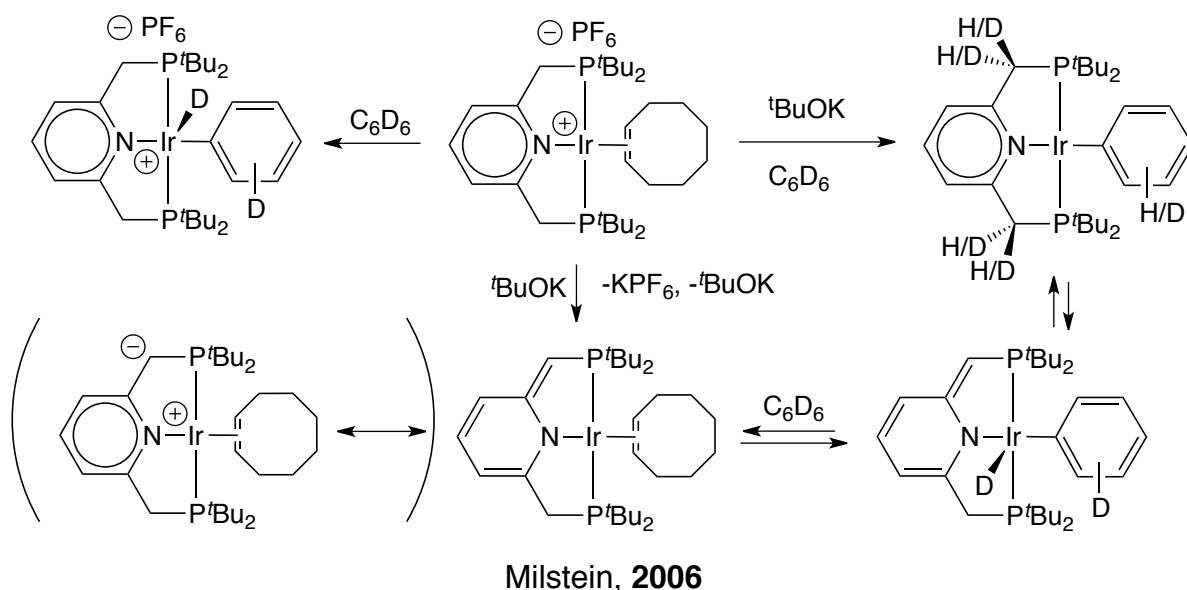


Schéma 54 - Coopération métal-ligand par aromatisation/déaromatisation

À partir de la compréhension de cette coopération métal-ligand dont la force motrice est un processus d'aromatisation/déaromatisation, l'équipe de D. Milstein puis d'autres ont développé de nombreux processus catalytiques. En premier lieu la déshydrogénation d'alcools en esters¹⁴⁹ et la réaction inverse¹⁹¹ (Schéma 55).

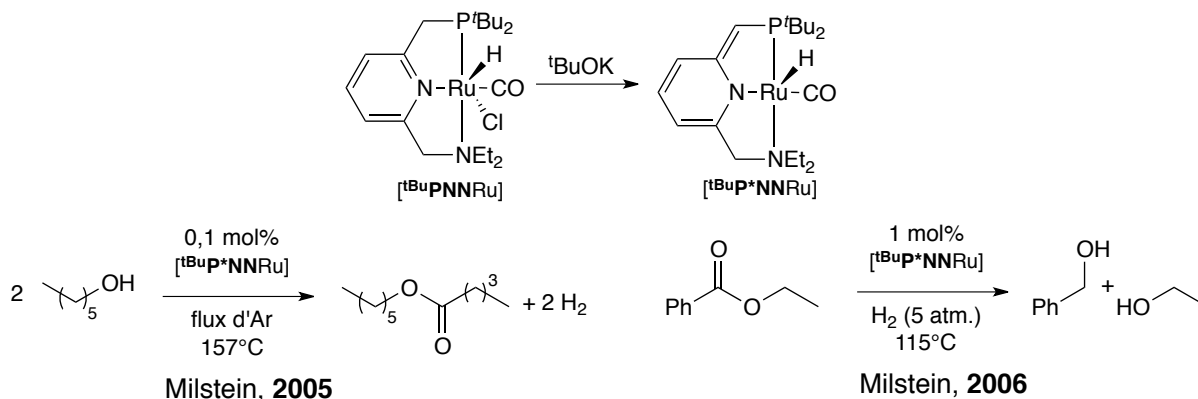


Schéma 55 - Déshydrogénation catalytique d'alcool et réaction inverse

Dans ces deux réactions, c'est le ligand présentant un bras amine qui est utilisé comme catalyseur. En effet, dans les deux cas, l'usage de ^tBuPNP conduit à des réactions lentes et non complètes, ce bras a donc un effet drastique sur la cinétique de la réaction comme le montre le mécanisme proposé par D. Milstein au Schéma 56.^{149,191} Les deux réactions étant l'opposé l'une de l'autre, elles possèdent le même mécanisme dont l'ensemble des étapes sont réversibles, afin de le décrire le mécanisme, le sens de l'hydrogénation d'ester sera choisi (sens antihoraire pour les deux cycles), mais il peut être parcouru indépendamment dans les deux sens. Tout d'abord le complexe déaromatisé active le dihydrogène par coopération métal-ligand (Schéma 56 – gauche, haut), grâce à l'hémilabilité du bras amine, l'ester vient se coordonner et subit une attaque d'un des hydrides, l'hémiacétal coordonné formé peut alors déprotoner le ligand et donner un hémiacétal neutre qui est en

équilibre entre son alcool et son aldéhyde correspondant. L'aldéhyde rentre alors dans le cycle catalytique au niveau du complexe di-hydrure grâce encore une fois à l'hémilabilité du bras amine (Schéma 56 – droite). S'ensuit une seconde attaque d'hydrure puis la régénération du catalyseur par départ d'un alcoolate qui déprotone le ligand en position benzylique.

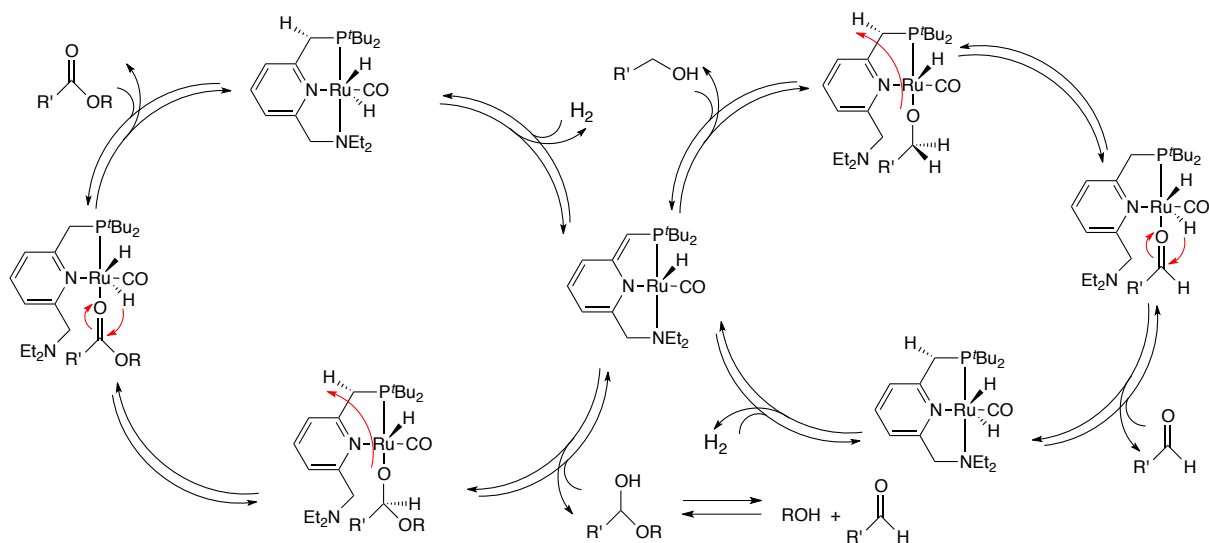


Schéma 56 - Mécanisme simplifié de l(a)' (des)hydrogénation

Des calculs DFT récents par le groupe de Z.-X. Wang ont mis en évidence que ce mécanisme proposé était globalement juste mis à part que l'étape d'acétalisation réversible peut se faire directement dans la sphère de coordination du métal.^{160,161} En s'appuyant sur des mécanismes proches, l'équipe de D. Milstein a alors développé d'autres catalyses innovantes comme la formation de liaison amide à partir d'alcool et d'amines primaires.¹⁹² Dans ce cas là encore, l'hémilabilité du bras amine joue un rôle crucial puisque l'emploi du catalyseur apparenté comportant le ligand ^tBuPNP conduit à la formation d'imine (Schéma 57).¹⁹³

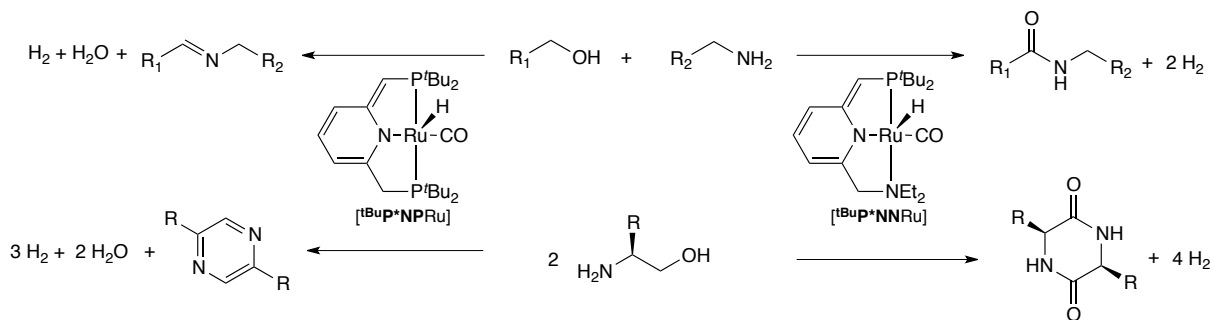


Schéma 57 - Divergence de réactivité en fonction de l'hémilabilité du ligand pinceur

Une situation similaire est rencontrée lors de la dimérisation d'acide aminé qui conduit à la formation du dipeptide cyclique pour le ligand hémilabile et à la formation de la pyrazine cyclique dans le cas du ligand symétrique (Schéma 57).¹⁹⁴

Après ces premiers processus catalytiques novateurs, le groupe de D. Milstein et d'autres ont décrit de nombreuses réactions catalysées par ces complexes pinceurs, principalement de ruthénium⁸⁵ et donné lieu à l'écriture d'un nombre important de revues qui peuvent être consultées pour approfondir l'intérêt de cette coopération métal-ligand en catalyse.^{83,85,195,196}

Le mécanisme décrit au Schéma 56 met en exergue la capacité de ces complexes à activer de manière réversible le dihydrogène ou les liaisons OH. Des études stœchiométriques ont aussi été réalisées, permettant de mieux comprendre la coopération métal-ligand. Par exemple, D. Milstein a étudié la réactivité des amines aromatiques avec les analogues rhodiés des complexes précédents (Schéma 58).¹⁹⁷

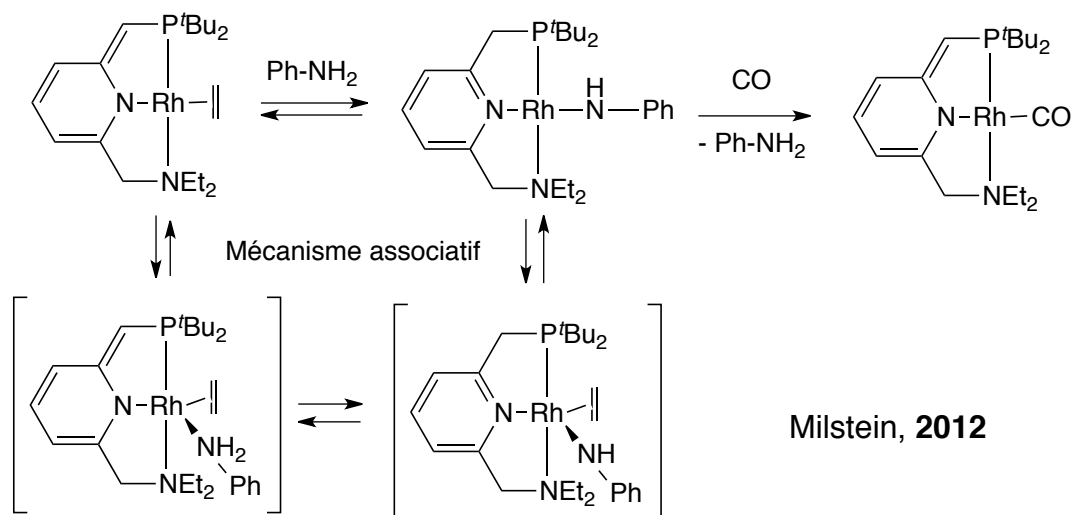


Schéma 58 - Activation NH par un pinceur PNN de rhodium

Cette étude montre, par des expériences de saturation de spin, que les liaisons NH de différentes anilines sont activées via un mécanisme associatif ne faisant pas intervenir de rhodium(III). La coordination sur le pinceur déaromatisé puis l'activation N-H sont réversibles, de plus l'ensemble de ces réactions semblent s'effectuer par des mécanismes associatifs contrairement à ceux qui avait été décrit plus tôt pour les activations CH par des complexes d'iridium (Schéma 34). Par ailleurs l'activation peut être renversée par addition d'un ligand fortement coordonnant comme le monoxyde de carbone ou la triéthylphosphine (Schéma 58).

À l'image du complexe amidure de palladium décrit par O. V. Ozerov au Schéma 53,¹⁸⁸ le complexe de nickel du ligand ^tBuPNP est capable d'activer les thiols par la coopération métal-ligand via un processus d'aromatisation-déaromatisation comme mis en évidence par J. I. van der Vlugt (Schéma 59).¹⁹⁸ Mais ces complexes peuvent aussi activer des liaisons de manière intramoléculaire c'est le cas avec un ligand original synthétisé par D. Milstein en 2013 (Schéma 59).¹⁹⁹ Dans cet exemple, le ligand *spiro* est lentement activé après la déaromatisation du complexe. Cette réaction est facilitée lorsque le cyclopentane est remplacé par deux groupements méthyle donnant donc plus de degré de liberté et ainsi une accélération de la réaction d'insertion CH intramoléculaire.

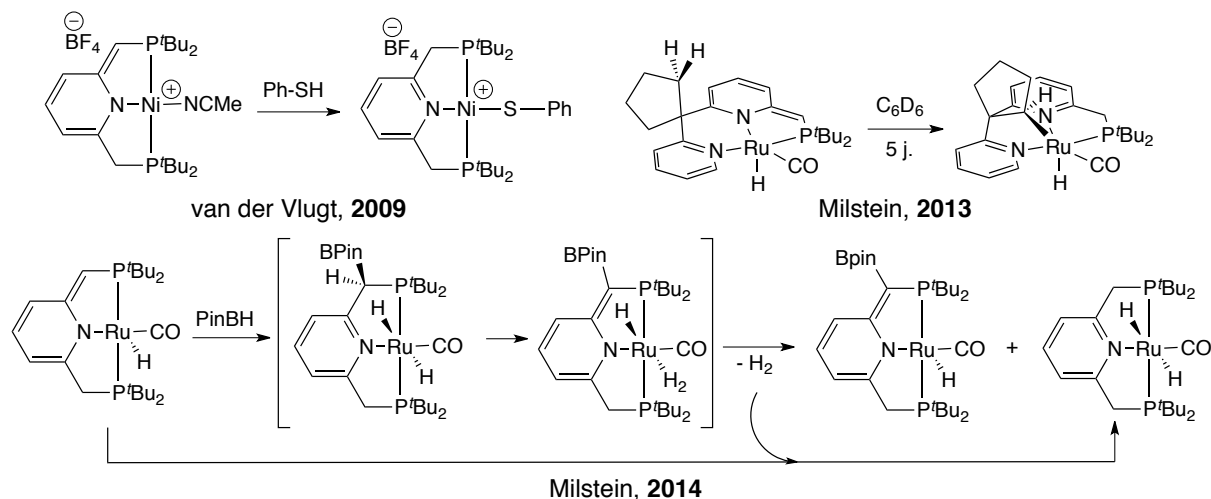
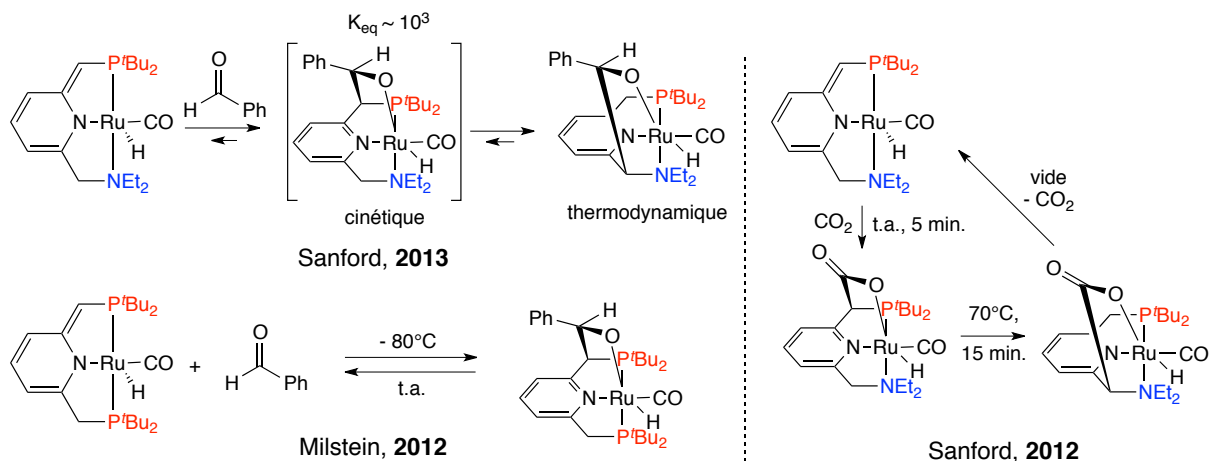


Schéma 59 - Activation de liaisons diverses par coopération métal-ligand

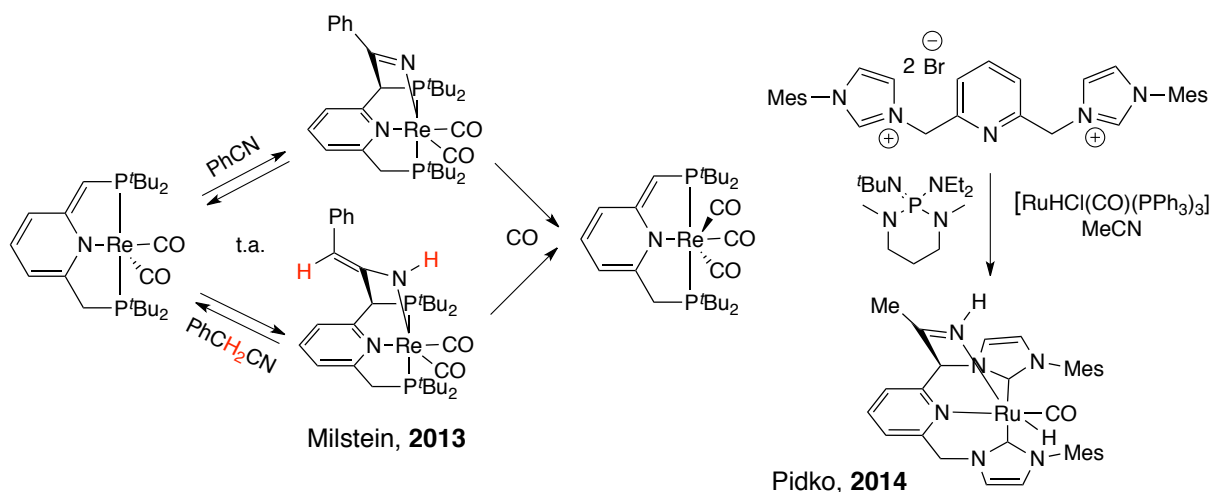
Jusqu'en 2014, il n'existait pas d'étude de la coopération métal-ligand avec les liaisons YH d'un acide de Lewis, en effet dans l'ensemble des systèmes étudiés jusqu'à présent, le proton est transféré sur le ligand et le fragment base de Lewis sur le métal. C'est l'inverse qui se produit lors de la réaction du pinacole-borane avec le pinceur de ruthénium déaromatisé du ligand ^tBuPNP (Schéma 59).²⁰⁰ En effet, cette réaction produit un nouveau complexe déaromatisé ayant incorporé le pinacole-borane en position benzylique et le complexe dihydrogène aromatisé dû à la réaction entre le complexe de départ et le dihydrogène. Ces observations et des calculs DFT permettent de proposer un mécanisme impliquant la formation de l'adduit de Lewis entre le ligand déaromatisé et le pinacole-borane, suivi du transfert d'un hydruire vers le métal, le second hydruire présent sur le métal peut alors déprotoner le ligand pour engendrer de l'hydrogène. Cette dernière réaction étant lente, le dihydrogène libéré plus tôt peut réagir avec le complexe initial. Les calculs DFT permettent de plus d'exclure la possibilité de la formation d'un adduit entre le ruthénium et le borane.

Une réactivité similaire vis-à-vis des composés carbonylés et du dioxyde de carbone a pu être mise en évidence récemment parallèlement par les groupes de D. Milstein²⁰¹ et M. S. Sanford.²⁰²⁻²⁰⁴ L'équipe de cette dernière a montré que les aldéhydes s'additionnent sur le ligand via la formation d'une liaison C-C réversible (Schéma 60). De manière surprenante ce n'est pas le produit comportant l'aldéhyde sur le bras phosphine qui est obtenu mais son isomère portant l'aldéhyde sur le bras de l'amine. Un examen à basse température de la réaction permet de mettre en évidence que l'aldéhyde s'additionne d'abord sur le bras phosphine puis est transféré sur le bras amine donnant un produit thermodynamiquement stable à température ambiante mais pouvant régénérer le complexe initial par chauffage et l'application d'un vide.²⁰³ Les observations de M. S. Sanford viennent confirmer celles de D. Milstein qui avait mis en évidence que les aldéhydes ne s'additionnaient qu'à basse température sur le ligand ^tBuPNP en redonnant de manière totalement réversible le complexe initial et le benzaldéhyde à température ambiante (Schéma 60).²⁰¹ Dans ces exemples le bras amine ne joue donc pas un rôle d'hémilabilité mais est actif dans la coopération métal-ligand par un mécanisme encore inconnu.



Enfin, M. S. Sanford a mis en évidence que le dioxyde de carbone avait un comportement similaire²⁰² (Schéma 60) et en a tiré profit pour construire un système catalytique d'hydrogénation du CO₂ en formate ou en méthanol.²⁰⁴

D'autres systèmes insaturés comme les nitriles peuvent être activés de manière réversible par coopération métal-ligand comme l'a montré D. Milstein sur les complexes de rhénium(I) du ligand ^tBuPNP (Schéma 61).²⁰⁵ L'activation semble analogue aux composés carbonyles dans le cas des nitriles aromatiques. Pour autant les nitriles benzyliques conduisent à une isomérisation pour donner les éneamides coordinés correspondants. Enfin, cette réaction d'activation est réversible en solution mais peut-être totalement renversée par l'addition de monoxyde de carbone régénérant le complexe déaromatisé saturé en CO et le nitrile, les calculs DFT permettent encore une fois de conclure à un mécanisme associatif.



Par ailleurs, la formation des complexes éneamides induit une activation du carbone portant le nitrile, celui-ci étant donc plus à même de réagir comme par exemple dans une addition de Michael. En effet, ce complexe s'avère être un catalyseur de cette réaction par une méthode d'activation tout à fait inédite ne nécessitant pas de base additionnelle.

Une telle réactivité avec les nitriles a aussi pu être mise en évidence par le groupe de E. A. Pidko²⁰⁶ (Schéma 61) : après la déprotonation du ligand CNC et l'ajout du précurseur de ruthénium dans l'acétonitrile, un complexe ayant inséré une molécule d'acétonitrile est formé. Dans ce cas le fragment imine est protoné et semble donc assez basique pour déprotoner la base en retour (une telle réaction n'était pas possible dans l'exemple de D. Milstein puisque les nitriles étaient mis à réagir avec le complexe déaromatisé isolé). L'activation semble similaire mais n'est pas réversible. On notera au passage l'usage d'une base iminophosphorane neutre.

Ce dernier exemple montre que, hormis les ligands ^tBuPNP et ^tBuPNN développés par D. Milstein, la plupart des ligands incorporant un squelette de pyridine peuvent coopérer de cette manière. En effet les ligands PNNNP développés par le groupe de K. Kirchner et K.-W. Huang sont facilement déprotonés par une base forte et donnent donc lieu à la formation d'un iminoamidure (Schéma 62).¹⁵⁶ K.-W. Huang a démontré que les complexes de ruthénium de ces ligands étaient par ailleurs capables d'effectuer la catalyse d'hydrogénation des esters proposée par D. Milstein avec des résultats similaires voire supérieurs à ce dernier (Schéma 62 – gauche).¹⁵⁹

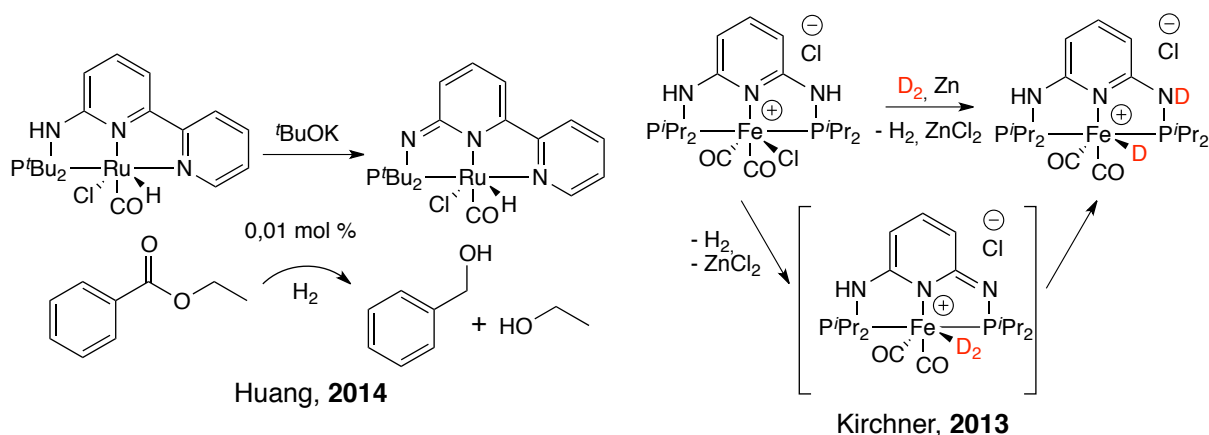


Schéma 62 - Coopération métal-ligand avec les ligands pinceurs PNNNP

Cette activation peut aussi se faire par l'intermédiaire d'une réduction comme dans le complexe de fer(II) aux propriétés intéressantes que nous avons vu plus tôt (Schéma 41 – gauche). En présence de zinc(0) et d'hydrogène celui-ci donne un complexe de fer(II) hydruure.²⁰⁷ En effectuant la réaction en présence de D₂, du deutérium est incorporé au niveau de l'amine et de l'hydruure, de plus un fort effet isotopique est observé (de l'ordre de 6). Cela montre que l'activation du dihydrogène est cinétiquement déterminante et explique l'incorporation de deutérium plutôt que du dihydrogène résultant de la réduction.

Les ligands phosphaaalcènes PNP décrits au Schéma 43 présentent eux-aussi un proton benzylique mais celui-ci est difficilement déprotonable, pour autant le groupe de F. Ozawa a mis en évidence que sous l'action d'un chauffage prolongé, le complexe phosphaaalcène s'isomérisait pour donner une phosphine par insertion CH (une telle réaction est aussi catalysée par les métaux du groupe X réduits comme cela a été mis en évidence au laboratoire²⁰⁸), celle-ci peut alors être facilement déprotonée pour engendrer le complexe déaromatisé qui réagit facilement avec l'ammoniaque (Schéma 63),²⁰⁹ activation généralement difficile par ce mode de coopération.¹⁹⁷ De plus les études cinétiques et

calculs DFT confirment un mécanisme associatif et une activation après coordination de l'ammoniaque en position apicale.²¹⁰

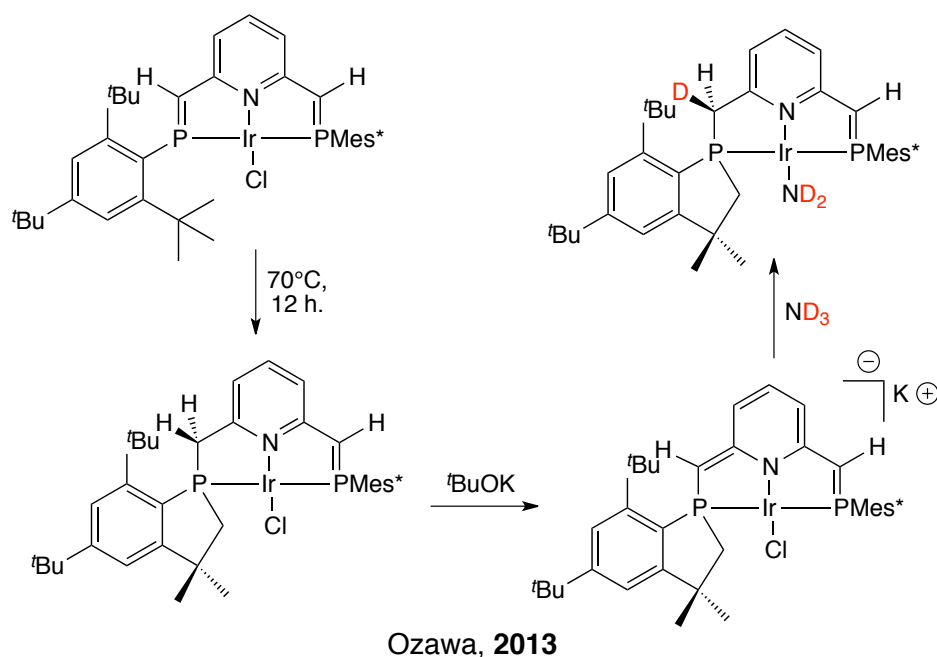


Schéma 63 - Isomérisation et coopération métal-ligand d'un pinceurs phosphaalcène

Dans ce dernier exemple, un phosphore chiral est formé. Pourtant, la chiralité est généralement absente des pinceurs PNP : l'introduction de celle-ci en position benzylique conduirait à une racémisation rapide en conditions basiques, la seule solution semble donc être l'introduction de celle-ci par l'atome de phosphore, c'est ce qui a été fait très récemment par le groupe de W. Zhang conduisant à des excès énantiomériques modérés lors de la catalyse par un complexe de nickel(II) d'une réaction d'aza-Michael.²¹¹ Cependant, la coopération métal-ligand ne semble pas intervenir dans cette réaction et à ce jour il n'existe pas de catalyse énantiosélective faisant intervenir la coopération métal-ligand par déaromatisation.

Avant de conclure cette partie, il convient de mentionner l'existence d'un mode de coopération métal-ligand dans les pinceurs aliphatiques PNP très similaire à celui que nous venons d'étudier.

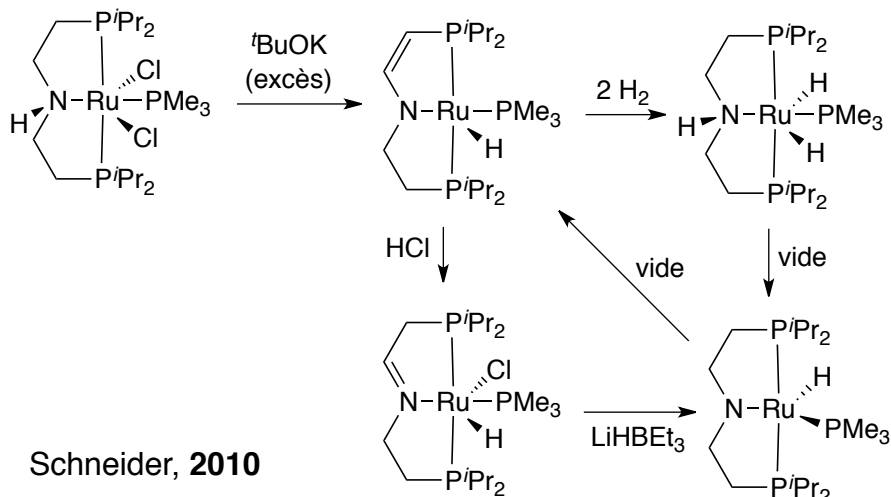


Schéma 64 - Multiples coopérations métal-ligand dans un pinceur de ruthénium

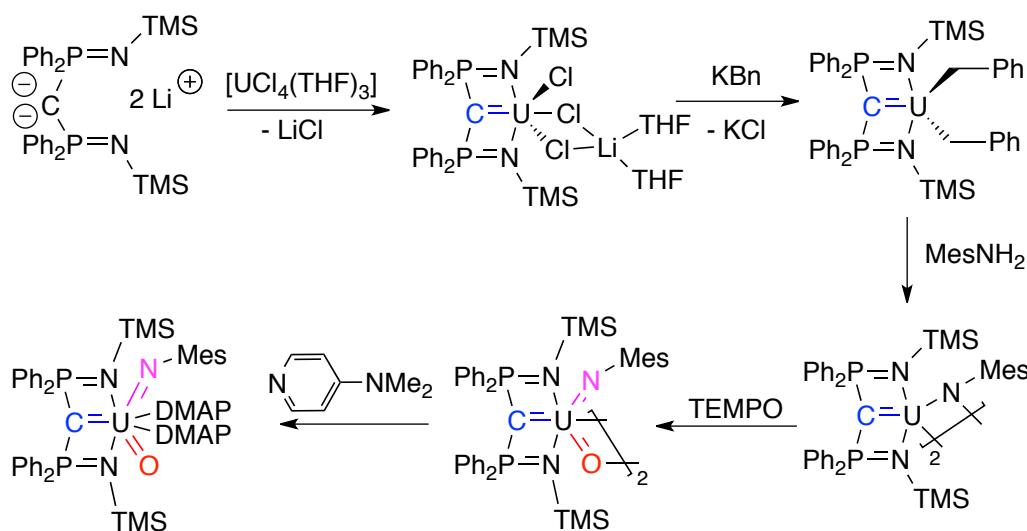
S. Schneider a mis en évidence que lors de l'action d'un excès de $t\text{BuOK}$ sur un complexe PNP de ruthénium dichlorure (Schéma 64), un complexe èneamide était formé, celui peut alors incorporer deux équivalents de dihydrogène (le premier par coopération type acide/base (proche de la déaromatisation), le second par coopération type effet NH) pour former un complexe di-hydrure. Ce dernier peut alors être déshydrogéné graduellement par l'application d'un vide plus ou moins prononcé.

Enfin l'addition d'un équivalent de HCl permet de générer un complexe imine inédit.^{212,213} Pour terminer il faut mentionner l'existence d'autres modes de coopération métal-ligand dans les ligands pinceurs carbonés ECE, ceux-ci ayant, pour l'instant moins d'applications que leurs analogues azotés. Il existe de nombreuses revues^{82,85,195} et chapitres de livres^{79,80} pouvant être consultés à ce sujet.

3. Les ligands pinceurs iminophosphoranes

Nous avons vu qu'il existe une grande variété de ligand pinceurs en terme d'architecture et de fonction coordinante. En outre, les iminophosphoranes sont une classe de ligand en pleine expansion toutefois une revue récente de V. Cadierno sur les ligands mixtes iminophosphoranes-phosphines montre qu'ils sont généralement associés à d'autres fonctions coordinantes dans des édifices bidentes ou tétradentes mais relativement peu sous forme de ligands pinceurs.²¹⁴ Ils remplissent pourtant les critères généralement rencontrés dans les ligands pinceurs présentés précédemment, à savoir la neutralité et une forte donation.

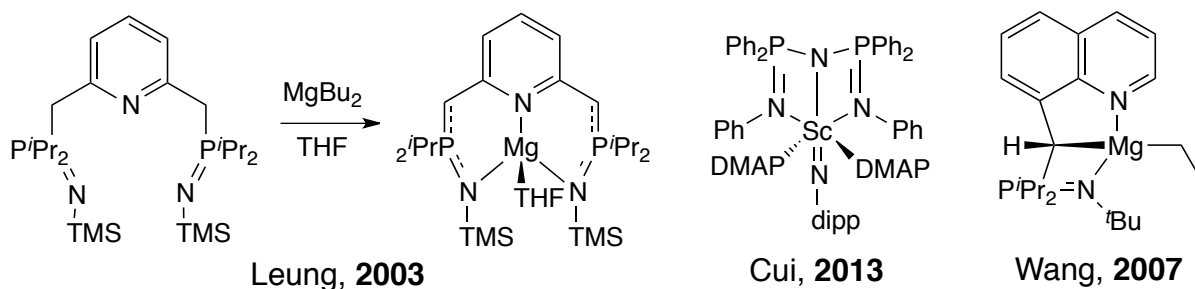
D'un point de vue historique, ce sont les dianions géminés stabilisés par deux fonctions iminophosphoranes qui peuvent être considérés comme les premiers ligands pinceurs iminophosphoranes. Ils ont été largement étudiés comme précurseurs de carbènes. Sous cette dernière forme ils répondent aux critères d'un ligand pinceur, l'hybridation du carbone assurant généralement la planéarité du ligand. La chimie de coordination de ces espèces a été passée en revue par notre laboratoire et le groupe de S. T. Liddle.^{215,216} Plus récemment le groupe de S. T. Liddle a publié l'exemple d'un complexe d'uranium(VI) très original utilisant ce ligand (Schéma 65).^{217,218} Le complexe carbénique d'uranium(IV) est obtenu par métathèse de sel sous forme d'un complexe *ate*. Celui peut alors être converti en complexe carbène-dialkyles par l'action du potassium de benzyle, qui déprotone la mésityle amine pour former un complexe dimérique carbène-imido. L'oxydation à deux électrons par le TEMPO fournit un complexe carbène-imido-uranyle sous la forme d'un dimère. Enfin celui-ci peut être cassé par l'apport d'un ligand comme la *para*-diméthylpyridine (DMAP) fournissant ainsi un complexe très original comportant formellement trois doubles liaisons entre l'uranium et trois atomes différents. Outre des complexes très intéressants d'un point de vue conceptuel comme ce dernier, ces ligands iminophosphoranes ont permis le développement de catalyseurs, en particulier pour la polymérisation de différents substrats.^{210,214,215}



Liddle, 2014

Schéma 65 - Complexes pinceurs d'uranium

La déprotonation facile des carbones jouxtant une fonction iminophosphorane s'explique par une stabilisation par hyperconjugaison négative des paires libres du carbone dans les orbitales $\sigma^*(\text{P}-\text{C})$ de façon analogue à ce qui fut expliqué plus tôt. C'est pourquoi ce motif se retrouve dans d'autres complexes pinceurs iminophosphoranes comme dans un exemple du groupe de W.-P. Leung en 2003 (Schéma 66).²²¹ En faisant réagir le ligand *iPr***PNP** avec l'azoture de triméthylsilyle, un nouveau ligand « pinceur » est obtenu. En effet, ce terme peut paraître hasardeux à la vue de la géométrie de la liaison iminophosphorane et des cycles à six peu stables pouvant être induits par coordination selon une géométrie *mer*. Pour autant lors de la réaction avec le dibutyle magnésium un complexe pinceur ayant subi deux déprotonations benzyliques est obtenu. L'analyse des paramètres structuraux permet de proposer une structure de Lewis comme décrit au Schéma 66. La suite de l'étude de W.-P. Leung sur des métaux du groupe principal comme le plomb, l'étain et le germanium (donc peu enclin à favoriser une coordination de pinceur) conduit à des composés oligomériques.²²¹

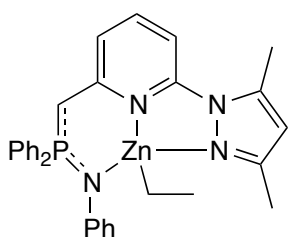
Schéma 66 - Complexes pinceurs obtenus par déprotonation en α d'un iminophosphorane

L'acidité accrue des protons portés par un atome en α d'un iminophosphorane ne se limite pas au carbone. D. Cui a décrit un analogue azoté des dianions géminés permettant la formation de complexe rare imido-scandium (Schéma 66 – milieu).²²² Ce ligand bien que pinceur à un très faible angle de morsure et ne permet pas d'étendre cette formation de complexe imido à des cations plus gros comme l'yttrium ou le lanthane.

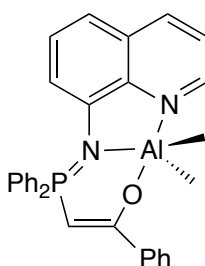
Enfin le traitement d'un ligand acridine-iminophosphorane par le diéthylmagnésium conduit à la déprotonation benzylique du ligand et la formation d'un complexe pinceur (Schéma 66 – droite) qui s'avère être un excellent initiateur de la polymérisation de l' ϵ -caprolactone en présence ou non d'un activateur alcoolique.²²³

Ce dernier exemple est le fruit du groupe de Z.-X. Wang qui est un des auteurs les plus prolifiques dans la synthèse et l'application en catalyse de ligands mixtes iminophosphoranes, en particulier pinceurs.

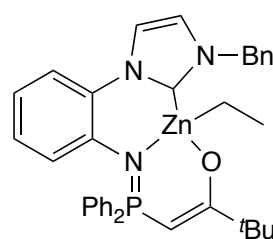
À l'image du complexe précédant, Z.-X. Wang a synthétisé bon nombre de complexes iminophosphorane d'aluminium et de zinc pour les utiliser dans des réactions de polymérisation, une sélection de ces ligands est présentée au Schéma 67. Dans tous les cas, le pré-ligand contient des protons acides en α de l'iminophosphorane. Dans le cas de l'exemple de droite, la déprotonation benzylique conduit à la formation d'un complexe parent de l'exemple de W.-P. Leung mais contenant un fragment pyrazole.²²⁴ Dans les deux exemples suivants, le pré-ligand comportant une cétone est énoisé pour donner respectivement un complexe d'aluminium comportant une sous-unité quinoline et de zinc portant un NHC.^{225,226}



Wang, 2008



Wang, 2011



Wang, 2013

Schéma 67 - Ligands iminophosphoranes appliqués à la polymérisation

Ces trois complexes ont été évalués pour la polymérisation par ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactone pour les deux premiers et du L-lactide pour le troisième, fournissant des résultats variables.²²⁴⁻²²⁶ En particulier dans le dernier exemple, le ligand imine correspondant s'avère bien plus performant, pour autant de tels résultats sont difficilement rationalisables puisque dans d'autres exemples le phénomène inverse est observé.²²⁷

En dehors des réactions de polymérisation, Z.-X. Wang s'intéresse beaucoup aux réactions de couplages croisés catalysés par des complexes de nickel.^{228,229} Dans ce cadre, son groupe a introduit d'autres ligands iminophosphoranes originaux comme par exemple dans une publication de 2009 où un complexe de nickel(II) bis(iminophosphorane)-NHC s'avère être un excellent catalyseur du couplage de Kumada (Schéma 68 – gauche) avec des aryles chlorés.²³⁰ Un autre ligand pinceur NNN (Schéma 68 – centre) permet de promouvoir efficacement le couplage de Negishi avec des (hétéro)aryles chlorés, ainsi qu'avec les aryl(triméthylammonium) qui sont des partenaires de couplages croisés peu connus.²³¹

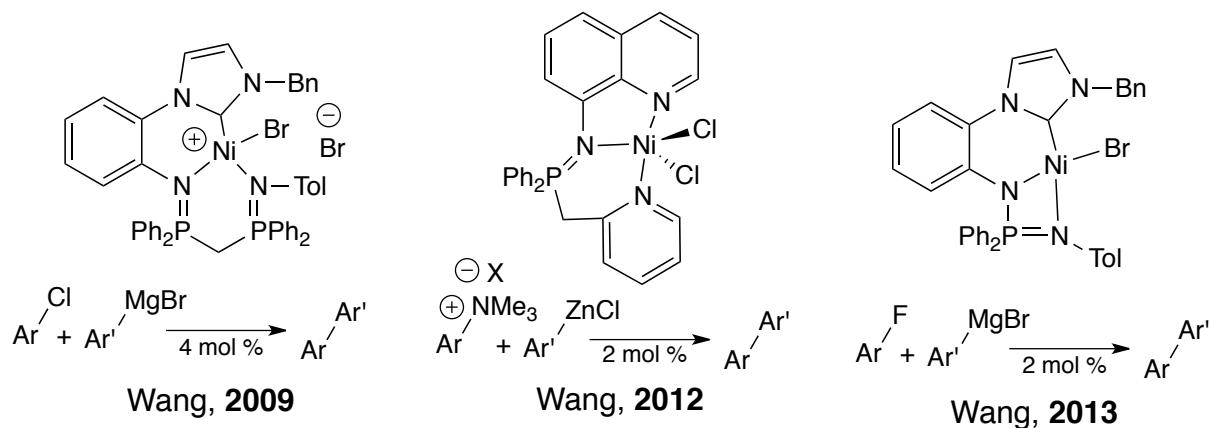


Schéma 68 - Applications de ligands pinceurs iminophosphoranes aux couplages croisés

En 2013, cette équipe a introduit un autre catalyseur de nickel présentant un ligand NHC-iminophosphorane capable d'effectuer le couplage croisé de Kumada avec des aryles chlorés et plus remarquablement avec des aryles fluorés.²³² Dans tout les cas les taux catalytiques sont faibles, particulièrement pour des catalyses avec du nickel et se positionnent parmi les meilleurs catalyseurs pour ces réactions montrant l'intérêt de ces ligands pinceurs mixtes.

Les iminophosphoranes de triarylphosphines sont connus pour faciliter l'activation CH en *ortho* d'un cycle aromatique comme nous l'avons vu dans la synthèse d'un ligand bidentate chiral au Schéma 21 par *ortho*-lithiation sélective. Un phénomène similaire est fréquemment rencontré avec le palladium comme l'a montré le groupe de E. P. Urriolabeitia (Schéma 69).^{233,234}

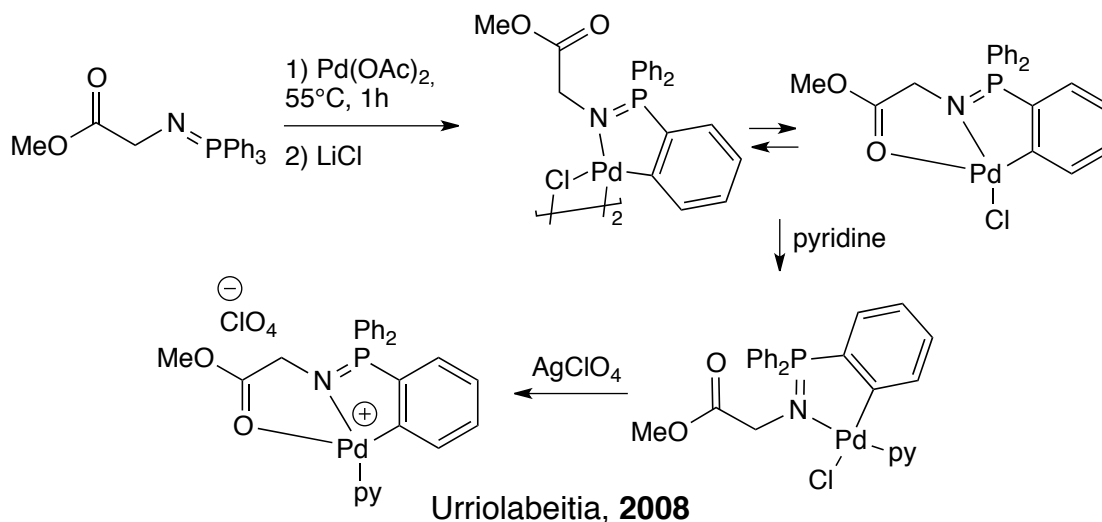


Schéma 69 - Ortho-palladation d'un ligand pinceur iminophosphorane

Lors de l'*ortho*-palladation dans des conditions relativement douces (55°C, 1h.) d'un ligand iminophosphorane présentant une fonction ester, un complexe dimérique est obtenu à l'état solide, pourtant celui-ci est en équilibre en solution avec un complexe monomérique où l'ester vient compléter la sphère de coordination du palladium. La fonction ester est donc labile et peut être déplacée par un ligand ancillaire comme la pyridine, l'arrangement de ligand pinceur est alors rompu, ce caractère peut être rétabli par déhalogénéation à l'aide d'un sel d'argent (Schéma 69). Ces ligands *ortho*-palladiés plus ou moins hémilabiles constituent une part importante des structures de pinceurs iminophosphoranes connues. Un panel de tels complexes est présenté au Schéma 70. Le groupe d'E.

P. Urriolabeitia a ainsi décrit des complexes de palladium présentant une pyridine²³³ ou une phosphine.²³⁴ Dans ce dernier exemple, l'insertion du palladium n'a pas lieu sur les substituants du phosphore, en effet, la présence du groupement carbonyle permet d'assurer une planéarité du palladacycle formé et donc de favoriser cette insertion d'après des calculs DFT.

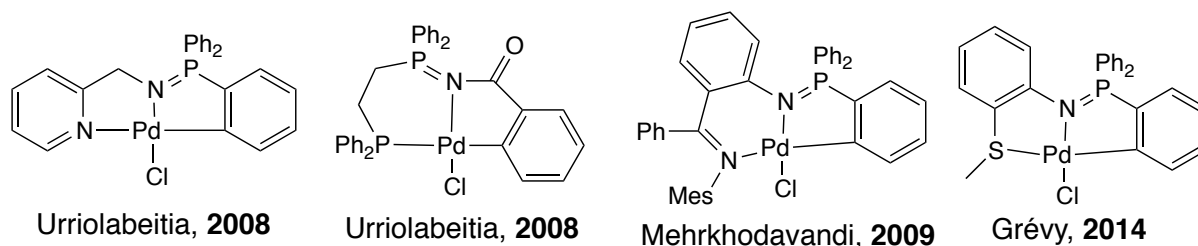


Schéma 70 - Complexes pinceurs ortho-palladiés

Le groupe de P. Mehrkhodavandi a aussi étudié des ligands de ce type présentant un groupement imine (Schéma 70).^{235,236} Dans ce cas, c'est l'adduit bidentate classique qui est facilement obtenu, la réaction d'*ortho*-palladation nécessite un chauffage prolongé (110°C, 48 h.). Enfin, récemment l'équipe de J. M. Grévy a décrit la synthèse d'un ligand portant une fonction thio-ether hémilabile,²³⁷ on peut imaginer l'avantage d'une telle propriété dans certains cycles catalytiques. En effet, le complexe de palladium de ce ligand s'avère être un catalyseur du couplage de Suzuki-Miyaura avec des résultats convenables.

De tels phénomènes d'hémilabilité ne sont pas seulement présents dans les pinceurs iminophosphoranes de palladium, on retrouve par exemple un groupement éther peu coordinant dans un complexe de magnésium synthétisé par D. Cui en 2014 (Schéma 71).²³⁸ Dans cette publication l'introduction de ce fragment hémilabile a un effet délétère sur l'hétérosélectivité de la catalyse de polymérisation du *rac*-lactide.

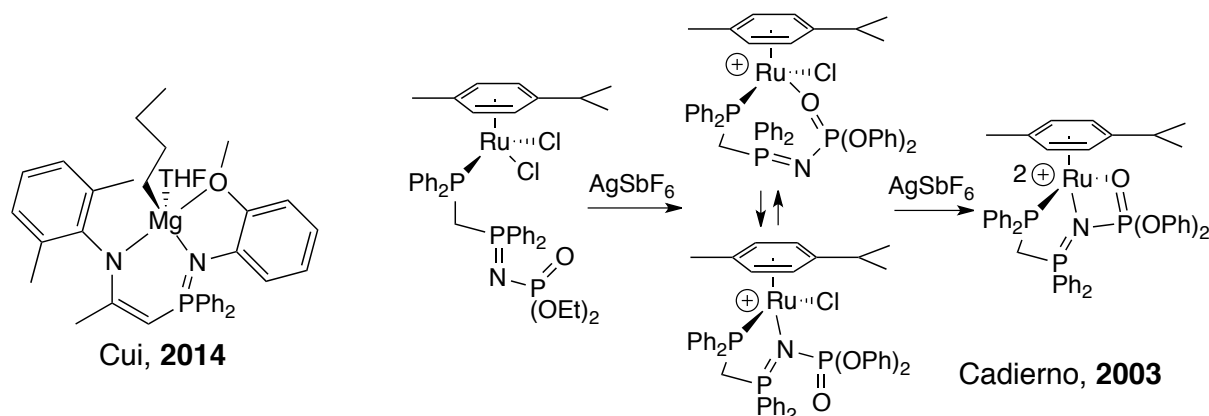


Schéma 71 - Phénomènes d'hémilabilité dans les pinceurs iminophosphoranes

Le groupe de V. Cadierno a particulièrement étudié les phénomènes d'hémilabilité dans les ligands iminophosphoranes comme dans l'exemple du Schéma 71.²³⁹ Le ligand phosphine-iminophosphorane-oxyde de phosphine présenté peut ainsi basculer entre différents modes de coordination en fonction de l'encombrement de la sphère de coordination du métal, *in fine* une géométrie pseudo-*mer* est obtenue. Ce dernier exemple met en avant que bon nombre de ligands peuvent présenter une coordination de type pinceur sans que leur conception ne soit pensée pour tirer

profit de ce comportement. Néanmoins, il existe des ligands pinceurs iminophosphoranes plus classiques.

Ainsi en 2000, le groupe de M. Bochmann a synthétisé une série de complexes de nickel(II), fer(II), cobalt(II) et vanadium(III) dérivant de différents ligands iminophosphoranes (Schéma 72) analogues aux ligands NNN bis(imino)pyridines.²⁴⁰ Alors que les complexes à ligand bis(imino)pyridine sont bien connus pour favoriser la polymérisation et l'oligomérisation de l'éthylène, ces analogues iminophosphoranes sont décevants (sauf pour les complexes de vanadium(III) qui polymérisent l'éthylène).

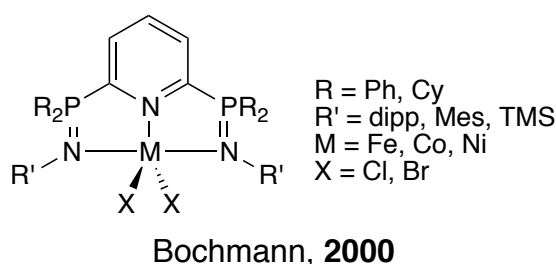
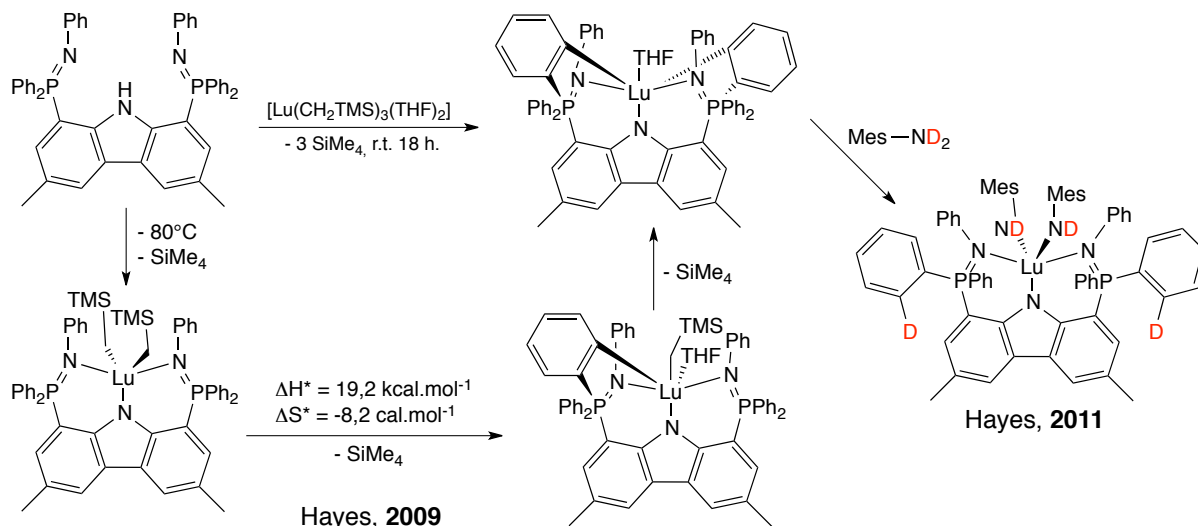


Schéma 72 - Ligands pinceurs iminophosphoranes basés sur une pyridine

Les auteurs expliquent ces résultats négatifs par une faible solubilité des complexes. Au vu des résultats présentés plus tôt, une explication alternative est possible : lors de l'activation du catalyseur, celui-ci est traité par un alkyle-aluminium induisant généralement une ou plusieurs réduction(s) du centre métallique. Or, les ligands bis(imino)pyridines peuvent stabiliser de telles espèces grâce à leur caractère non-innocent redox. Ce n'est absolument pas le cas pour un iminophosphorane qui ne possède pas de système π et se révèle donc généralement labile sur les métaux réduits. L'activation pourrait donc conduire à un relargage du ligand et la formation de colloïdes dans cet exemple et expliquer les très mauvais résultats obtenus.

Le groupe de P. G. Hayes a lui aussi travaillé sur un ligand pinceur iminophosphorane conçu autour d'un pyrrole central (Schéma 73). Lors de sa coordination avec un précurseur trialkyles de lutétium, un complexe ayant effectué une double cyclométallation est obtenu sans chauffage.²⁴¹ L'analyse minutieuse de la réaction permet de mettre en évidence que le complexe pinceur est formé rapidement par déprotonation du pyrrole. Par la suite, celui-ci effectue deux cyclométallations successives, l'analyse cinétique et thermodynamique de la première permet de conclure à un mécanisme de métathèse de liaison σ à quatre centres. Par la suite, à l'image des exemples de S. P. Liddle et D. Cui, P. G. Hayes a cherché à isoler un complexe imido en faisant réagir le complexe doublement cyclométallé avec une amine encombrée.²⁴² Ce n'est pas ce qui est obtenu comme produit final, ni comme intermédiaire, mais le complexe pinceur de lutétium.

Schéma 73 - Méta-thèses σ de liaisons CH dans un pinceur de lutétium

Cette démétallation se fait en deux étapes et peut être stoppée à la première par l'usage d'une amine encore plus encombrée comme la Mes*NH₂. Plus récemment, ce groupe s'est aussi intéressé à des ligands pinceurs iminophosphoranes similaires mais construits sur un pyrrole non substitué.²⁴³ Dans ce dernier cas des réactions d'activation CH ont encore lieu mais au niveau du substituant de l'azote.²⁴⁴ P. G. Hayes a par ailleurs récemment écrit une revue sur les cyclométallations induites par les éléments-f discutant en détail de ces exemples.²⁴⁵

Mais l'auteur qui s'est le plus attaché à synthétiser des analogues iminophosphoranes des ligands pinceurs classiques est D. W. Stephan. En 2011, il a publié successivement la synthèse des analogues iminophosphoranes des ligands PNP aliphatiques²⁴⁶ et des ligands PCP aromatiques²⁴⁷ (Schéma 74).

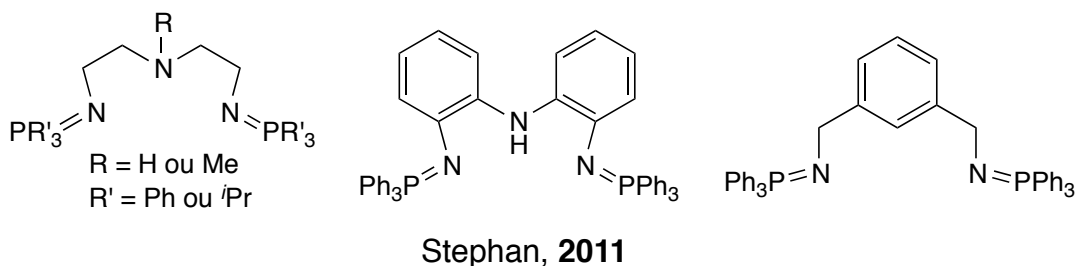


Schéma 74 - Ligands pinceurs iminophosphoranes "classiques"

Pour le ligand NCN, D. W. Stephan a étudié sa coordination vis-à-vis du palladium(II) (Schéma 75),²⁴⁷ de manière classique celui-ci conduit au complexe pinceur symétrique lors de l'usage de [PdCl₂(PhCN)₂]. Cette réaction est lente mais ne nécessite pas de chauffage pour fournir le produit.

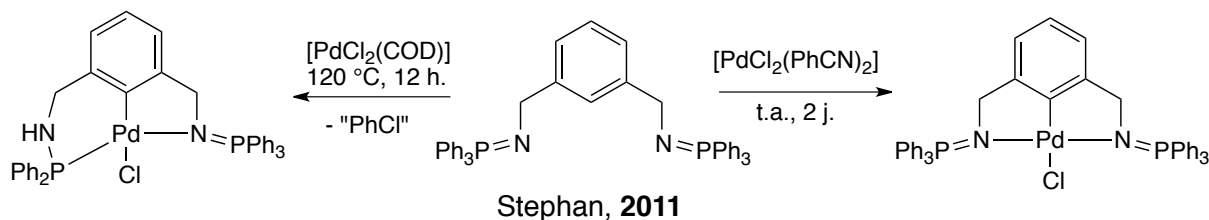


Schéma 75 - Réactivité d'un ligand pinceur iminophosphorane NCN

Pourtant lors de l'usage de $[\text{PdCl}_2(\text{COD})]$ au reflux du toluène, un produit très différent est formé dans un rendement de 72%, c'est un complexe pinceur dont l'un des iminophosphoranes est transformé en amino-phosphine en ayant donc perdu un phényle. Il convient de noter que le chauffage prolongé du pinceur symétrique ne fournit pas ce produit. Les auteurs proposent donc que cette divergence de réactivité ait pour origine la différence d'arrangement des chlorures dans les précurseurs. $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ qui présente des atomes de chlore en *trans* pourrait être coordonné par les deux bras du ligand et conduire à l'élimination de HCl et la formation du pinceur symétrique. À l'inverse l'arrangement *cis* des chlorures dans $[\text{PdCl}_2(\text{COD})]$ conduirait à la coordination d'un seul bras, synchrone de l'activation CH dont le proton serait transféré sur le second bras, ce complexe évoluerait alors vers l'élimination de chlorobenzène et la formation du produit asymétrique. Pourtant les auteurs n'ont pas été en mesure d'observer de chlorobenzène pendant ce mécanisme questionnable.²⁴⁷

Dans le cas des ligands aliphatiques NNN, le groupe de D. W. Stephan a principalement exploré la chimie de coordination du nickel.^{246,248,249} Au cours de ces études, la formation de complexes de nickel-hydrure ou deutérure a pu être mise en évidence, ces complexes sont capables d'insérer réversiblement l'éthylène (Schéma 76).

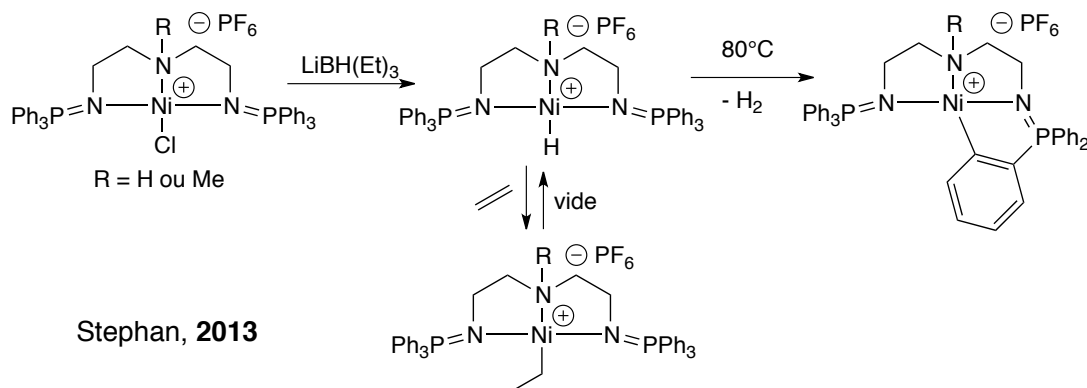


Schéma 76 - Réactivité des complexes pinceurs de nickel d'un ligand iminophosphorane

Enfin ces complexes hydrures sont capables d'activer directement le ligand par départ de dihydrogène ou de H-D pour former un complexe cyclométallé.

Ces derniers exemples, bien que susceptibles d'induire une coopération métal-ligand n'en ont pas fait apparaître. Dans la chimie des ligands iminophosphoranes, il n'existe que peu d'exemples des principes que nous avons vu plus tôt. Le premier provient du laboratoire où un complexe pinceur de ruthénium avait été synthétisé en 2006.²⁵⁰ L'action du ^tBuOK dans l'*iso*-propanol avait permis l'isolement d'un complexe hydruure-amide (Schéma 77).

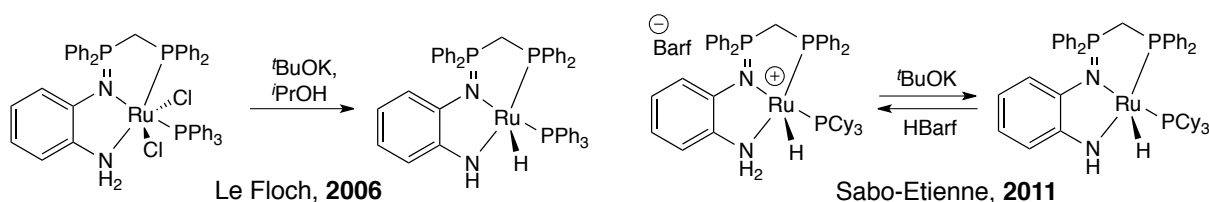


Schéma 77 - Ligands pinceurs iminophosphoranes à effet NH

Des études ultérieures, en collaboration avec le groupe de S. Sabo-Etienne avaient permis de mettre en évidence qu'un tel complexe pouvait être protoné et déprotoné sélectivement, ces complexes étant de plus tous actifs dans l'hydrogénation des cétones par transfert, l'existence d'un mécanisme de coopération NH avait été conclue.

Le second exemple concerne la déaromatisation benzylique, au cours de ses études sur les initiateurs de polymérisation, Z.-X. Wang a pu isoler un complexe iminophosphorane par réaction entre un ligand pyridine-iminophosphorane et le complexe $[\text{Yb}(\text{N}(\text{TMS})_2)_2]$ (Schéma 78).²⁵¹

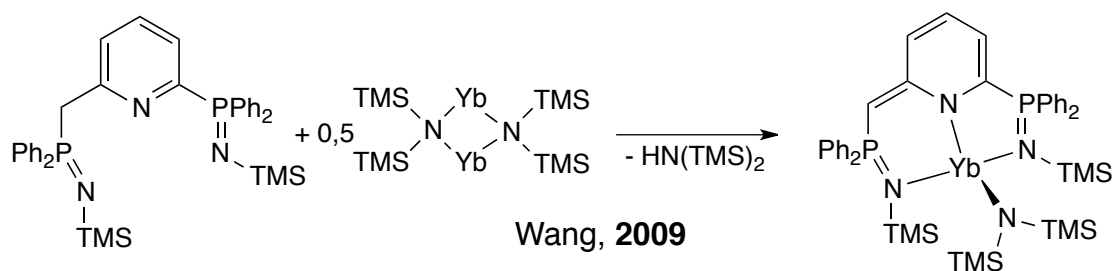


Schéma 78 – Déaromatisation d'un complexe pinceur iminophosphorane

Contrairement aux exemples avec le magnésium ou le zinc (Schéma 66 et Schéma 67), le fragment métallique est suffisamment électrodéficient pour conduire à la déaromatisation de la pyridine. Pour autant la réactivité de telles espèces n'a pas été explorée par la suite.

En conclusion, il existe un certain nombre de ligand iminophosphorane pinceurs listés ci-dessus que l'on peut séparer en 3 grandes catégories. La première regroupe les dianions géminés, la seconde des ligands tridentes ne présentant pas à priori un comportement de ligand pinceur mais dont certains complexes montrent l'arrangement *méridional* typique de ces espèces. Enfin la dernière catégorie est composée de ligand possédant un design de pinceur et dont les complexes montrent certaines des propriétés mises en évidence pour ce type de ligand plus tôt. Pourtant cette dernière catégorie est encore peu développée, en particulier, et mis à part l'exemple de M. Bochmann,²⁴⁰ il n'existe pas d'étude autour de ligand iminophosphorane à cœur pyridine.

IV. Objectifs de ce travail

Comme mentionnée, la chimie des ligands iminophosphorane à cœur pyridine est sous développée, en particulier pour les ligands capables d'induire des phénomènes de coopération métal-ligand. Afin d'élargir la gamme de ce type de ligand, ce travail s'axera autour de quatre chapitres après ce chapitre introductif : le second sera consacré à la synthèse de ligands pyridine-iminophosphorane symétriques et l'étude de leurs coordinations sur les métaux de transition en se focalisant sur les phénomènes d'hémilabilité (type **A**, Schéma 79).

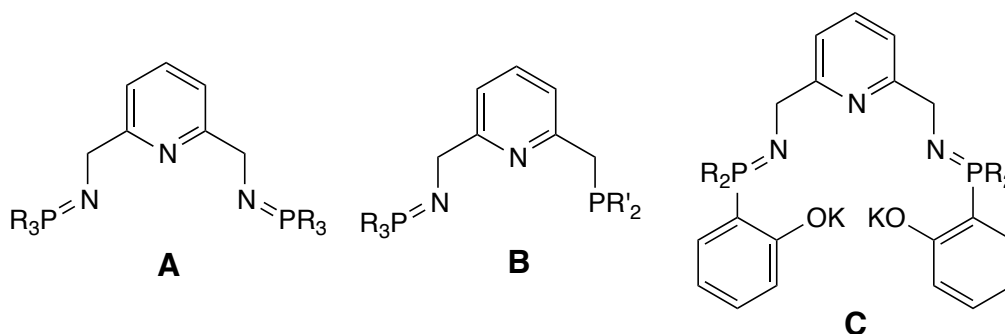


Schéma 79 - Ligands cibles de l'étude

Le troisième traitera de la chimie de coordination de ces espèces avec les lanthanides et l'uranium, en particulier dans leurs basses valences. La quatrième s'intéressera à la synthèse, la chimie de coordination et la réactivité de ligands non-symétriques pouvant subir une déaromatation (type **B**, Schéma 79). Le dernier traitera des ligands combinant une fonction iminophosphorane et phénolate (type **C**, Schéma 79).

V. Bibliographie

- (1) Niecke, E.; Nieger, M.; Reichert, Franz. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27 (12), 1715–1716.
- (2) Burford, N.; Phillips, A. D.; Spinney, H. A.; Lumsden, M.; Werner-Zwanziger, U.; Ferguson, M. J.; McDonald, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127 (11), 3921–3927.
- (3) Laplaza, C. E.; Davis, W. M.; Cummins, C. C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34 (18), 2042–2044.
- (4) Fei, Z.; Dyson, P. J. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249 (19–20), 2056–2074.
- (5) Sgro, M. J.; Stephan, D. W. *Chem. Commun.* **2013**, 49 (26), 2610–2612.
- (6) Greenwood, B. P.; Rowe, G. T.; Chen, C.-H.; Foxman, B. M.; Thomas, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132 (1), 44–45.
- (7) Krogman, J. P.; Foxman, B. M.; Thomas, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133 (37), 14582–14585.
- (8) Jiang, C.; Stephan, D. W. *Dalton Trans.* **2012**, 42 (3), 630–637.
- (9) Niecke, E.; Gudat, D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30 (3), 217–237.
- (10) Floch, P. L. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250 (5–6), 627–681.
- (11) Gudat, D.; Schiffner, H. M.; Nieger, M.; Stalke, D.; Blake, A. J.; Grondey, H.; Niecke, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114 (23), 8857–8862.
- (12) Miqueu, K.; Sotiropoulos, J.-M.; Pfister-Guillouzo, G.; Rudzevich, V. L.; Gornitzka, H.; Lavallo, V.; Romanenko, V. D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 11, 2289–2300.
- (13) Niecke, E.; Nieger, M.; Gärtner-Winkhaus, C.; Kramer, B. *Chem. Ber.* **1990**, 123 (3), 477–479.
- (14) Scherer, O. J.; Walter, R.; Sheldrick, W. S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24 (6), 525–526.
- (15) Scherer, O. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24 (11), 924–943.
- (16) Schwesinger, R.; Link, R.; Wenzl, P.; Kossek, S. *Chem. – Eur. J.* **2006**, 12 (2), 438–445.
- (17) Fei, Z.; Biricik, N.; Zhao, D.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. *Inorg. Chem.* **2004**, 43 (7), 2228–2230.
- (18) Fei, Z.; Ang, W. H.; Zhao, D.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359 (9), 2635–2643.
- (19) Allcock, H. R. *Chem. Rev.* **1972**, 72 (4), 315–356.
- (20) Staudinger, H.; Meyer, J. *Helv. Chim. Acta* **1919**, 2 (1), 635–646.
- (21) Molina, P.; Alajarin, M.; Lopez Leonardo, C.; Claramunt, R. M.; Foces-Foces, M. de la C.; Hernandez Cano, F.; Catalan, J.; De Paz, J. L. G.; Elguero, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111 (1), 355–363.
- (22) Sudhakar, P. V.; Lammertsma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113 (6), 1899–1906.
- (23) Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, 88 (6), 899–926.
- (24) Boubekeur, L. Les iminophosphoranes : synthèse, propriétés en coordination et applications en catalyse, Ecole Polytechnique, 2006.
- (25) Buchard, A. Chimie de coordination des iminophosphoranes et nouveaux systèmes catalytiques, Ecole Polytechnique, 2009.
- (26) Cao, T.-P.-A. Coordination chemistry and catalysis with mixed ligands associating iminophosphorane to thiolate or phenolate, Ecole Polytechnique, 2012.
- (27) Dobado, J. A.; Martínez-García, H.; Molina; Sundberg, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122 (6), 1144–1149.
- (28) Leyssens, T.; Peeters, D. *J. Org. Chem.* **2008**, 73 (7), 2725–2730.
- (29) Wiberg, K. B. *Tetrahedron* **1968**, 24 (3), 1083–1096.

- (30) Alder, R. W.; Bowman, P. S.; Steele, W. R. S.; Winterman, D. R. *Chem. Commun. Lond.* **1968**, 13, 723–724.
- (31) Schwesinger, R.; Schlemper, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26 (11), 1167–1169.
- (32) Schwesinger, R.; Hasenfratz, C.; Schlemper, H.; Walz, L.; Peters, E.-M.; Peters, K.; Schnering, H. G. von. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32 (9), 1361–1363.
- (33) Kraus, G. A.; Zhang, N.; Verkade, J. G.; Nagarajan, M.; Kisanga, P. B. *Org. Lett.* **2000**, 2 (16), 2409–2410.
- (34) Kobayashi, K.; Ueno, M.; Kondo, Y. *Chem. Commun.* **2006**, 29, 3128–3130.
- (35) *Superbases for Organic Synthesis*; Ishikawa, T., Ed.; John Wiley & Sons, Ltd, 2009.
- (36) Evans, B. L.; Yoffe, A. D.; Gray, P. *Chem. Rev.* **1959**, 59 (4), 515–568.
- (37) Thomas Archibald. In *Managing Hazardous Reactions and Compounds in Process Chemistry*; ACS Symposium Series; American Chemical Society, 2014; Vol. 1181, pp 87–109.
- (38) Bräse, S.; Gil, C.; Knepper, K.; Zimmermann, V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44 (33), 5188–5240.
- (39) Staudinger, H.; Hauser, E. *Helv. Chim. Acta* **1921**, 4 (1), 861–886.
- (40) Bock, H.; Schnöller, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, 7 (8), 636–636.
- (41) Leffler, J. E.; Temple, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89 (20), 5235–5246.
- (42) Tian, W. Q.; Wang, Y. A. *J. Org. Chem.* **2004**, 69 (13), 4299–4308.
- (43) Bebbington, M. W. P.; Bourissou, D. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253 (9–10), 1248–1261.
- (44) Goerlich, J. R.; Farkens, M.; Fischer, A.; Jones, P. G.; Schmutzler, R. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620 (4), 707–715.
- (45) Alajarin, M.; Molina, P.; López-Lázaro, A.; Foces-Foces, C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36 (1-2), 67–70.
- (46) Alajarin, M.; López-Lázaro, A.; Vidal, A.; Berná, J. *Chem. – Eur. J.* **1998**, 4 (12), 2558–2570.
- (47) Bebbington, M. W. P.; Bontemps, S.; Bouhadir, G.; Bourissou, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46 (18), 3333–3336.
- (48) Bittner, S.; Assaf, Y.; Krief, P.; Pomerantz, M.; Ziemnicka, B. T.; Smith, C. G. *J. Org. Chem.* **1985**, 50 (10), 1712–1718.
- (49) Pomerantz, M.; Chou, W. N.; Witczak, M. K.; Smith, C. G. *J. Org. Chem.* **1987**, 52 (1), 159–163.
- (50) Aguilar, D.; Bielsa, R.; Soler, T.; Urriolabeitia, E. P. *Organometallics* **2011**, 30 (3), 642–648.
- (51) Carreira, M.; Calvo-Sanjuán, R.; Sanaú, M.; Marzo, I.; Contel, M. *Organometallics* **2012**, 31 (16), 5772–5781.
- (52) Frik, M.; Martínez, A.; Elie, B. T.; Gonzalo, O.; Ramírez de Mingo, D.; Sanaú, M.; Sánchez-Delgado, R.; Sadhukha, T.; Prabha, S.; Ramos, J. W.; Marzo, I.; Contel, M. *J. Med. Chem.* **2014**, 57 (23), 9995–10012.
- (53) Kirsanov, A. V. *Isv Akad Nauk SSSR* **1950**, 426.
- (54) Horner, L.; Oediger, H. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1959**, 627 (1), 142–162.
- (55) Zimmer, H.; Singh, G. *J. Org. Chem.* **1963**, 28 (2), 483–486.
- (56) Boubekeur, L.; Ricard, L.; Mézailles, N.; Le Floch, P. *Organometallics* **2005**, 24 (6), 1065–1074.
- (57) Buchard, A.; Auffrant, A.; Klemps, C.; Vu-Do, L.; Boubekeur, L.; Goff, X. F. L.; Floch, P. L. *Chem. Commun.* **2007**, 15, 1502–1504.
- (58) Buchard, A.; Komly, B.; Auffrant, A.; Le Goff, X. F.; Floch, P. L. *Organometallics* **2008**, 27 (17), 4380–4385.
- (59) Cheisson, T.; Cao, T.-P.-A.; Le Goff, X. F.; Auffrant, A. *Organometallics* **2014**, 33 (21), 6193–6199.
- (60) Payet, E. Nouveaux ligands mixtes phosphorés: synthèse, coordination et étude de réactivité, Ecole Polytechnique, 2010.

- (61) Molina, P.; Vilaplana, M. J. *Synthesis* **1994**, 1197–1218.
- (62) Fresneda, P. M.; Molina, P. *Synlett* **2004**, 1–17.
- (63) Gololobov, Y. G.; Kasukhin, L. F. *Tetrahedron* **1992**, 48 (8), 1353–1406.
- (64) Palacios, F.; Alonso, C.; Aparicio, D.; Rubiales, G.; de los Santos, J. M. *Tetrahedron* **2007**, 63 (3), 523–575.
- (65) Nyffeler, P. T.; Liang, C.-H.; Koeller, K. M.; Wong, C.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124 (36), 10773–10778.
- (66) van Kalker, H. A.; Bruins, J. J.; Rutjes, F. P. J. T.; van Delft, F. L. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, 354 (8), 1417–1421.
- (67) Sugimori, T.; Okawa, T.; Eguchi, S.; Kakehi, A.; Yashima, E.; Okamoto, Y. *Tetrahedron* **1998**, 54 (28), 7997–8008.
- (68) Attanasi, O. A.; Bartoccini, S.; Favi, G.; Filippone, P.; Perrulli, F. R.; Santeusano, S. *J. Org. Chem.* **2012**, 77 (20), 9338–9343.
- (69) Saxon, E.; Bertozzi, C. R. *Science* **2000**, 287, 2007–2010.
- (70) Saxon, E.; Armstrong, J. I.; Bertozzi, C. R. *Org. Lett.* **2000**, 2 (14), 2141–2143.
- (71) Nilsson, B. L.; Kiessling, L. L.; Raines, R. T. *Org. Lett.* **2000**, 2 (13), 1939–1941.
- (72) Lin, F. L.; Hoyt, H. M.; van Halbeek, H.; Bergman, R. G.; Bertozzi, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127 (8), 2686–2695.
- (73) Köhn, M.; Breinbauer, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43 (24), 3106–3116.
- (74) Moulton, C. J.; Shaw, B. L. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 11, 1020–1024.
- (75) van Koten, G.; Timmer, K.; Noltes, J. G.; Spek, A. L. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 6, 250–252.
- (76) Errington, J.; McDonald, W. S.; Shaw, B. L. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 11, 2312–2314.
- (77) Jambor, R.; Dostál, L.; Růžicka, A.; Císařová, I.; Brus, J.; Holčápek, M.; Holeček, J. *Organometallics* **2002**, 21 (19), 3996–4004.
- (78) Crocker, C.; Errington, R. J.; McDonald, W. S.; Odell, K. J.; Shaw, B. L.; Goodfellow, R. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 11, 498–499.
- (79) *The Chemistry of Pincer Compounds*; Jensen, C. M., Morales-Morales, D., Eds.; Elsevier Science B.V.: Amsterdam, 2007.
- (80) *Organometallic Pincer Chemistry*; van Koten, G., Milstein, D., Eds.; Topics in Organometallic Chemistry; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2013; Vol. 40.
- (81) Albrecht, M.; van Koten, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40 (20), 3750–3781.
- (82) van der Boom, M. E.; Milstein, D. *Chem. Rev.* **2003**, 103 (5), 1759–1792.
- (83) van der Vlugt, J. I.; Reek, J. N. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48 (47), 8832–8846.
- (84) Choi, J.; MacArthur, A. H. R.; Brookhart, M.; Goldman, A. S. *Chem. Rev.* **2011**, 111 (3), 1761–1779.
- (85) Gunanathan, C.; Milstein, D. *Chem. Rev.* **2014**, 114 (24), 12024–12087.
- (86) Younus, H. A.; Ahmad, N.; Su, W.; Verpoort, F. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 276, 112–152.
- (87) O'Reilly, M. E.; Veige, A. S. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43 (17), 6325–6369.
- (88) Peris, E.; Crabtree, R. H. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248 (21–24), 2239–2246.
- (89) Pugh, D.; Danopoulos, A. A. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251 (5–6), 610–641.
- (90) Peris, E.; Loch, J. A.; Mata, J.; Crabtree, R. H. *Chem. Commun.* **2001**, 201–202.
- (91) Danopoulos, A. A.; Wright, J. A.; Motherwell, W. B.; Ellwood, S. *Organometallics* **2004**, 23 (21), 4807–4810.

- (92) Nishiyama, H.; Sakaguchi, H.; Nakamura, T.; Horihata, M.; Kondo, M.; Itoh, K. *Organometallics* **1989**, 8 (3), 846–848.
- (93) Whitesell, J. K. *Chem. Rev.* **1989**, 89 (7), 1581–1590.
- (94) Johnson, J. S.; Evans, D. A. *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33 (6), 325–335.
- (95) Evans, D. A.; Murry, J. A.; Kozlowski, M. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118 (24), 5814–5815.
- (96) Evans, D. A.; Kozlowski, M. C.; Murry, J. A.; Burgey, C. S.; Campos, K. R.; Connell, B. T.; Staples, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121 (4), 669–685.
- (97) Aspinall, H. C.; Bickley, J. F.; Greeves, N.; Kelly, R. V.; Smith, P. M. *Organometallics* **2005**, 24 (14), 3458–3467.
- (98) Bremer, A.; Ruff, C. M.; Girt, D.; Müllich, U.; Rothe, J.; Roesky, P. W.; Panak, P. J.; Karpov, A.; Müller, T. J. J.; Denecke, M. A.; Geist, A. *Inorg Chem* **2012**, 51 (9), 5199–5207.
- (99) Zhang, W.; Chai, W.; Sun, W.-H.; Hu, X.; Redshaw, C.; Hao, X. *Organometallics* **2012**, 31 (14), 5039–5048.
- (100) Monfette, S.; Turner, Z. R.; Semproni, S. P.; Chirik, P. J. *J Am Chem Soc* **2012**, 134 (10), 4561–4564.
- (101) Jones, D. J.; Gibson, V. C.; Green, S. M.; Maddox, P. J. *Chem. Commun.* **2002**, No. 10, 1038–1039.
- (102) Younkin, T. R.; Connor, E. F.; Henderson, J. I.; Friedrich, S. K.; Grubbs, R. H.; Bansleben, D. A. *Science* **2000**, 287, 460–462.
- (103) Armstrong, D. R.; Brouillet, E. V.; Kennedy, A. R.; Garden, J. A.; Granitzka, M.; Mulvey, R. E.; Trivett, J. J. *Dalton Trans.* **2014**, 43 (38), 14409–14423.
- (104) Mishra, H.; Patra, A. K.; Mukherjee, R. *Inorganica Chim. Acta* **2009**, 362 (2), 483–490.
- (105) Abbenhuis, R. A. T. M.; del Río, I.; Bergshoeff, M. M.; Boersma, J.; Veldman, N.; Spek, A. L.; van Koten, G. *Inorg. Chem.* **1998**, 37 (8), 1749–1758.
- (106) del Río, I.; Gossage, R. A.; Hannu, M. S.; Lutz, M.; Spek, A. L.; van Koten, G. *Organometallics* **1999**, 18 (6), 1097–1105.
- (107) del Río, I.; Gossage, R. A.; Lutz, M.; Spek, A. L.; van Koten, G. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 583 (1–2), 69–79.
- (108) Dobson, G. R.; Taylor, R. C.; Walsh, T. D. *Chem. Commun. Lond.* **1966**, 281 – 282.
- (109) Dobson, G. R.; Taylor, R. C.; Walsh, T. D. *Inorg. Chem.* **1967**, 6 (10), 1929–1931.
- (110) Sacconi, L.; Morassi, R. *J. Chem. Soc. Inorg. Phys. Theor.* **1968**, 2997–3002.
- (111) Cotton, F. A.; LaPrade, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91 (25), 7000–7005.
- (112) Orioli, P. L.; Ghilardi, C. A. *J. Chem. Soc. Inorg. Phys. Theor.* **1970**, 1511–1516.
- (113) Fillman, K. L.; Bielinski, E. A.; Schmeier, T. J.; Nesvet, J. C.; Woodruff, T. M.; Pan, C. J.; Takase, M. K.; Hazari, N.; Neidig, M. L. *Inorg. Chem.* **2014**, 53 (12), 6066–6072.
- (114) Dahlhoff, W. V.; Nelson, S. M. *J. Chem. Soc. Inorg. Phys. Theor.* **1971**, 2184–2190.
- (115) Steffey, B. D.; Miedaner, A.; Maciejewski-Farmer, M. L.; Bernatis, P. R.; Herring, A. M.; Allured, V. S.; Carperos, V.; DuBois, D. L. *Organometallics* **1994**, 13 (12), 4844–4855.
- (116) Danopoulos, A. A.; Wills, A. R.; Edwards, P. G. *Polyhedron* **1990**, 9 (19), 2413–2418.
- (117) Clarke, Z. E.; Maragh, P. T.; Dasgupta, T. P.; Gusev, D. G.; Lough, A. J.; Abdur-Rashid, K. *Organometallics* **2006**, 25 (17), 4113–4117.
- (118) Bertoli, M.; Choualeb, A.; Gusev, D. G.; Lough, A. J.; Major, Q.; Moore, B. *Dalton Trans.* **2011**, 40 (35), 8941–8949.
- (119) Friedrich, A.; Ghosh, R.; Kolb, R.; Herdtweck, E.; Schneider, S. *Organometallics* **2009**, 28 (3), 708–718.
- (120) Meiners, J.; Friedrich, A.; Herdtweck, E.; Schneider, S. *Organometallics* **2009**, 28 (21), 6331–6338.
- (121) Ozerov, O. V.; Guo, C.; Papkov, V. A.; Foxman, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126 (15), 4792–4793.

- (122) Weng, W.; Guo, C.; Moura, C.; Yang, L.; Foxman, B. M.; Ozerov, O. V. *Organometallics* **2005**, *24* (14), 3487–3499.
- (123) Giannoccaro, P.; Vasapollo, G.; Nobile, C. F.; Sacco, A. *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *61*, 69–75.
- (124) Vasapollo, G.; Giannoccaro, P.; Nobile, C. F.; Sacco, A. *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *48*, 125–128.
- (125) Vasapollo, G.; Nobile, C. F.; Sacco, A. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *296* (3), 435–441.
- (126) Rahmouni, N.; Osborn, J. A.; De Cian, A.; Fischer, J.; Ezzamarty, A. *Organometallics* **1998**, *17* (12), 2470–2476.
- (127) Jia, G.; Lee, H. M.; Williams, I. D.; Lau, C. P.; Chen, Y. *Organometallics* **1997**, *16* (18), 3941–3949.
- (128) Hermann, D.; Gandelman, M.; Rozenberg, H.; Shimon, L. J. W.; Milstein, D. *Organometallics* **2002**, *21* (5), 812–818.
- (129) Ben-Ari, E.; Gandelman, M.; Rozenberg, H.; Shimon, L. J. W.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (16), 4714–4715.
- (130) Ben-Ari, E.; Cohen, R.; Gandelman, M.; Shimon, L. J. W.; Martin, J. M. L.; Milstein, D. *Organometallics* **2006**, *25* (13), 3190–3210.
- (131) Feller, M.; Karton, A.; Leitun, G.; Martin, J. M. L.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (38), 12400–12401.
- (132) Obligacion, J. V.; Semproni, S. P.; Chirik, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (11), 4133–4136.
- (133) Semproni, S. P.; Atienza, C. C. H.; Chirik, P. J. *Chem. Sci.* **2014**, *5* (5), 1956–1960.
- (134) Arashiba, K.; Miyake, Y.; Nishibayashi, Y. *Nat. Chem.* **2011**, *3* (2), 120–125.
- (135) Tanaka, H.; Arashiba, K.; Kuriyama, S.; Sasada, A.; Nakajima, K.; Yoshizawa, K.; Nishibayashi, Y. *Nat. Commun.* **2014**, *5*.
- (136) Arashiba, K.; Kuriyama, S.; Nakajima, K.; Nishibayashi, Y. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (95), 11215–11217.
- (137) Arashiba, K.; Sasaki, K.; Kuriyama, S.; Miyake, Y.; Nakanishi, H.; Nishibayashi, Y. *Organometallics* **2012**, *31* (5), 2035–2041.
- (138) Salem, H.; Shimon, L. J. W.; Diskin-Posner, Y.; Leitun, G.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *Organometallics* **2009**, *28* (16), 4791–4806.
- (139) Bernskoetter, W. H.; Hanson, S. K.; Buzak, S. K.; Davis, Z.; White, P. S.; Swartz, R.; Goldberg, K. I.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (24), 8603–8613.
- (140) Perutz, R. N.; Sabo-Etienne, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (15), 2578–2592.
- (141) Campos, J.; Kundu, S.; Pahls, D. R.; Brookhart, M.; Carmona, E.; Cundari, T. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (4), 1217–1220.
- (142) Walter, M. D.; White, P. S.; Schauer, C. K.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (42), 15933–15947.
- (143) Benito-Garagorri, D.; Becker, E.; Wiedermann, J.; Lackner, W.; Pollak, M.; Mereiter, K.; Kisala, J.; Kirchner, K. *Organometallics* **2006**, *25* (8), 1900–1913.
- (144) Benito-Garagorri, D.; Wiedermann, J.; Pollak, M.; Mereiter, K.; Kirchner, K. *Organometallics* **2007**, *26* (1), 217–222.
- (145) Benito-Garagorri, D.; Puchberger, M.; Mereiter, K.; Kirchner, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (47), 9142–9145.
- (146) Melaimi, M.; Thaumazet, C.; Ricard, L.; Floch, P. L. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689* (19), 2988–2994.
- (147) Hayashi, A.; Okazaki, M.; Ozawa, F.; Tanaka, R. *Organometallics* **2007**, *26* (21), 5246–5249.
- (148) Orlandini, A. B.; Calabresi, C.; Ghilardi, C. A.; Orioli, P. L.; Sacconi, L. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 1383–1388.
- (149) Zhang, J.; Leitun, G.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (31), 10840–10841.

- (150) Zhang, J.; Gandelman, M.; Shimon, L. J. W.; Milstein, D. *Dalton Trans.* **2006**, No. 1, 107–113.
- (151) Zhang, J.; Gandelman, M.; Herrman, D.; Leitus, G.; Shimon, L. J. W.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359 (6), 1955–1960.
- (152) Choualeb, A.; Lough, A. J.; Gusev, D. G. *Organometallics* **2007**, 26 (21), 5224–5229.
- (153) Balaraman, E.; Gnanaprakasam, B.; Shimon, L. J. W.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132 (47), 16756–16758.
- (154) Spasyuk, D.; Smith, S.; Gusev, D. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51 (11), 2772–2775.
- (155) Chen, T.; He, L.-P.; Gong, D.; Yang, L.; Miao, X.; Eppinger, J.; Huang, K.-W. *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53 (33), 4409–4412.
- (156) He, L.-P.; Chen, T.; Xue, D.-X.; Eddaoudi, M.; Huang, K.-W. *J. Organomet. Chem.* **2012**, 700 (0), 202–206.
- (157) Zhang, L.; Peng, D.; Leng, X.; Huang, Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52 (13), 3676–3680.
- (158) Peng, D.; Zhang, Y.; Du, X.; Zhang, L.; Leng, X.; Walter, M. D.; Huang, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135 (51), 19154–19166.
- (159) Chen, T.; Li, H.; Qu, S.; Zheng, B.; He, L.; Lai, Z.; Wang, Z.-X.; Huang, K.-W. *Organometallics* **2014**, 33 (15), 4152–4155.
- (160) Li, H.; Wang, X.; Huang, F.; Lu, G.; Jiang, J.; Wang, Z.-X. *Organometallics* **2011**, 30 (19), 5233–5247.
- (161) Li, H.; Wen, M.; Wang, Z.-X. *Inorg Chem* **2012**, 51 (10), 5716–5727.
- (162) Vuzman, D.; Poverenov, E.; Shimon, L. J. W.; Diskin-Posner, Y.; Milstein, D. *Organometallics* **2008**, 27 (11), 2627–2634.
- (163) Jørgensen, C. K. *Coord. Chem. Rev.* **1966**, 1 (1–2), 164–178.
- (164) Chaudhuri, P.; Verani, C. N.; Bill, E.; Bothe, E.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123 (10), 2213–2223.
- (165) Kaim, W.; Schwederski, B. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254 (13–14), 1580–1588.
- (166) Kaim, W. *Inorg. Chem.* **2011**, 50 (20), 9752–9765.
- (167) Que, L.; Tolman, W. B. *Nature* **2008**, 455 (7211), 333–340.
- (168) Poddelsky, A. I.; Cherkasov, V. K.; Abakumov, G. A. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253 (3–4), 291–324.
- (169) Lyaskovskyy, V.; de Bruin, B. *ACS Catal.* **2012**, 2 (2), 270–279.
- (170) Luca, O. R.; Crabtree, R. H. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42 (4), 1440–1459.
- (171) Zarkesh, R. A.; Ziller, J. W.; Heyduk, A. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47 (25), 4715–4718.
- (172) Broere, D. L. J.; Metz, L. L.; de Bruin, B.; Reek, J. N. H.; Siegler, M. A.; van der Vlugt, J. I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54 (5), 1516–1520.
- (173) Bart, S. C.; Chłopek, K.; Bill, E.; Bouwkamp, M. W.; Lobkovsky, E.; Neese, F.; Wieghardt, K.; Chirik, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128 (42), 13901–13912.
- (174) de Bruin, B.; Bill, E.; Bothe, E.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. *Inorg. Chem.* **2000**, 39 (13), 2936–2947.
- (175) Sylvester, K. T.; Chirik, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (25), 8772–8774.
- (176) Trovitch, R. J.; Lobkovsky, E.; Bill, E.; Chirik, P. J. *Organometallics* **2008**, 27 (7), 1470–1478.
- (177) Tondreau, A. M.; Atienza, C. C. H.; Weller, K. J.; Nye, S. A.; Lewis, K. M.; Delis, J. G. P.; Chirik, P. J. *Science* **2012**, 335 (6068), 567–570.
- (178) Chirik, P. J.; Wieghardt, K. *Science* **2010**, 327 (5967), 794–795.
- (179) Blanchard, S.; Derat, E.; Desage-El Murr, M.; Fensterbank, L.; Malacria, M.; Mouriès-Mansuy, V. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2012 (3), 376–389.
- (180) Noyori, R.; Ohkuma, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40 (1), 40–73.

- (181) Muñiz, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44 (41), 6622–6627.
- (182) Ohkuma, T.; Koizumi, M.; Muñiz, K.; Hilt, G.; Kabuto, C.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124 (23), 6508–6509.
- (183) Maire, P.; Büttner, T.; Breher, F.; Le Floch, P.; Grützmacher, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44 (39), 6318–6323.
- (184) Zhao, B.; Han, Z.; Ding, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52 (18), 4744–4788.
- (185) Fryzuk, M. D.; MacNeil, P. A. *Organometallics* **1983**, 2 (5), 682–684.
- (186) Fryzuk, M. D.; MacNeil, P. A.; Rettig, S. J. *Organometallics* **1985**, 4 (6), 1145–1147.
- (187) Bertoli, M.; Choualeb, A.; Lough, A. J.; Moore, B.; Spasyuk, D.; Gusev, D. G. *Organometallics* **2011**, 30 (13), 3479–3482.
- (188) Gregor, L. C.; Chen, C.-H.; Fafard, C. M.; Fan, L.; Guo, C.; Foxman, B. M.; Gusev, D. G.; Ozerov, O. V. *Dalton Trans.* **2010**, 39 (13), 3195–3202.
- (189) Zhang, J.; Gandelman, M.; Shimon, L. J. W.; Rozenberg, H.; Milstein, D. *Organometallics* **2004**, 23 (17), 4026–4033.
- (190) Ben-Ari, E.; Leitius, G.; Shimon, L. J. W.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128 (48), 15390–15391.
- (191) Zhang, J.; Leitius, G.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45 (7), 1113–1115.
- (192) Gunanathan, C.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *Science* **2007**, 317 (5839), 790–792.
- (193) Gnanaprakasam, B.; Zhang, J.; Milstein, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49 (8), 1468–1471.
- (194) Gnanaprakasam, B.; Balaraman, E.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50 (51), 12240–12244.
- (195) Gelman, D.; Musa, S. *ACS Catal.* **2012**, 2 (12), 2456–2466.
- (196) Gunanathan, C.; Milstein, D. *Acc. Chem. Res.* **2011**, 44 (8), 588–602.
- (197) Feller, M.; Diskin-Posner, Y.; Shimon, L. J. W.; Ben-Ari, E.; Milstein, D. *Organometallics* **2012**, 31 (11), 4083–4101.
- (198) van der Vlugt, J. I.; Lutz, M.; Pidko, E. A.; Vogt, D.; Spek, A. L. *Dalton Trans.* **2009**, No. 6, 1016–1023.
- (199) Barrios-Francisco, R.; Balaraman, E.; Diskin-Posner, Y.; Leitius, G.; Shimon, L. J. W.; Milstein, D. *Organometallics* **2013**, 32 (10), 2973–2982.
- (200) Anaby, A.; Butschke, B.; Ben-David, Y.; Shimon, L. J. W.; Leitius, G.; Feller, M.; Milstein, D. *Organometallics* **2014**, 33 (14), 3716–3726.
- (201) Montag, M.; Zhang, J.; Milstein, D. *J Am Chem Soc* **2012**, 134 (25), 10325–10328.
- (202) Huff, C. A.; Kampf, J. W.; Sanford, M. S. *Organometallics* **2012**, 31 (13), 4643–4645.
- (203) Huff, C. A.; Kampf, J. W.; Sanford, M. S. *Chem. Commun.* **2013**, 49 (64), 7147–7149.
- (204) Huff, C. A.; Sanford, M. S. *ACS Catal.* **2013**, 3 (10), 2412–2416.
- (205) Vogt, M.; Nerush, A.; Iron, M. A.; Leitius, G.; Diskin-Posner, Y.; Shimon, L. J. W.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135 (45), 17004–17018.
- (206) Filonenko, G. A.; Cosimi, E.; Lefort, L.; Conley, M. P.; Copéret, C.; Lutz, M.; Hensen, E. J. M.; Pidko, E. A. *ACS Catal.* **2014**, 4 (8), 2667–2671.
- (207) Bichler, B.; Holzhaecker, C.; Stöger, B.; Puchberger, M.; Veiros, L. F.; Kirchner, K. *Organometallics* **2013**, 32 (15), 4114–4121.
- (208) Houdard, R.; Mézailles, N.; Le Goff, X.-F.; Le Floch, P. *Organometallics* **2009**, 28 (20), 5952–5959.
- (209) Chang, Y.-H.; Nakajima, Y.; Tanaka, H.; Yoshizawa, K.; Ozawa, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135 (32), 11791–11794.
- (210) Chang, Y.-H.; Nakajima, Y.; Tanaka, H.; Yoshizawa, K.; Ozawa, F. *Organometallics* **2014**, 33 (3), 715–721.

- (211) Yang, Z.; Liu, D.; Liu, Y.; Sugiya, M.; Imamoto, T.; Zhang, W. *Organometallics* **2015**, 34(7), 1228–1237.
- (212) Friedrich, A.; Drees, M.; Käss, M.; Herdtweck, E.; Schneider, S. *Inorg. Chem.* **2010**, 49 (12), 5482–5494.
- (213) Käß, M.; Friedrich, A.; Drees, M.; Schneider, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48 (5), 905–907.
- (214) García-Álvarez, J.; García-Garrido, S. E.; Cadierno, V. *J. Organomet. Chem.* **2014**, 751, 792–808.
- (215) Liddle, S. T.; Mills, D. P.; Wooles, A. J. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40 (5), 2164–2176.
- (216) Cantat, T.; Mézailles, N.; Auffrant, A.; Floch, P. L. *Dalton Trans.* **2008**, 1957–1972.
- (217) Cooper, O. J.; Mills, D. P.; McMaster, J.; Moro, F.; Davies, E. S.; Lewis, W.; Blake, A. J.; Liddle, S. T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50 (10), 2383–2386.
- (218) Lu, E.; Cooper, O. J.; McMaster, J.; Tuna, F.; McInnes, E. J. L.; Lewis, W.; Blake, A. J.; Liddle, S. T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53 (26), 6696–6700.
- (219) Buchard, A.; Auffrant, A.; Ricard, L.; Goff, X. F. L.; Platel, R. H.; Williams, C. K.; Floch, P. L. *Dalton Trans.* **2009**, 10219–10222.
- (220) Klemps, C.; Buchard, A.; Houdard, R.; Auffrant, A.; Mézailles, N.; Goff, X. F. L.; Ricard, L.; Saussine, L.; Magna, L.; Floch, P. L. *New J. Chem.* **2009**, 33 (8), 1748–1752.
- (221) Leung, W.-P.; Ip, Q. W.-Y.; Wong, S.-Y.; Mak, T. C. W. *Organometallics* **2003**, 22 (22), 4604–4609.
- (222) Rong, W.; Cheng, J.; Mou, Z.; Xie, H.; Cui, D. *Organometallics* **2013**, 32 (19), 5523–5529.
- (223) Wang, Z.-X.; Qi, C.-Y. *Organometallics* **2007**, 26 (9), 2243–2251.
- (224) Chai, Z.-Y.; Zhang, C.; Wang, Z.-X. *Organometallics* **2008**, 27 (7), 1626–1633.
- (225) Ma, W.-A.; Wang, Z.-X. *Dalton Trans.* **2011**, 40 (8), 1778–1786.
- (226) Yu, X.-F.; Zhang, C.; Wang, Z.-X. *Organometallics* **2013**, 32 (11), 3262–3268.
- (227) Bakewell, C.; Cao, T.-P.-A.; Long, N.; Le Goff, X. F.; Auffrant, A.; Williams, C. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134 (51), 20577–20580.
- (228) Xie, L.-G.; Wang, Z.-X. *Chem. – Eur. J.* **2010**, 16 (34), 10332–10336.
- (229) Zhu, F.; Wang, Z.-X. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, 355 (18), 3694–3702.
- (230) Zhang, C.; Wang, Z.-X. *Organometallics* **2009**, 28 (22), 6507–6514.
- (231) Zhang, Q.; Zhang, X.-Q.; Wang, Z.-X. *Dalton Trans.* **2012**, 41 (34), 10453–10464.
- (232) Guo, W.-J.; Wang, Z.-X. *J. Org. Chem.* **2013**, 78 (3), 1054–1061.
- (233) Aguilar, D.; Bielsa, R.; Contel, M.; Lledós, A.; Navarro, R.; Soler, T.; Urriolabeitia, E. P. *Organometallics* **2008**, 27 (13), 2929–2936.
- (234) Bielsa, R.; Navarro, R.; Soler, T.; Urriolabeitia, E. P. *Dalton Trans.* **2008**, No. 9, 1203–1214.
- (235) Wallis, C. J.; Kraft, I. L.; Patrick, B. O.; Mehrkhodavandi, P. *Dalton Trans.* **2009**, 39 (2), 541–547.
- (236) Wallis, C. J.; Kraft, I. L.; Murphy, J. N.; Patrick, B. O.; Mehrkhodavandi, P. *Organometallics* **2009**, 28 (13), 3889–3895.
- (237) Ramírez-Rave, S.; Estudiante-Negrete, F.; Toscano, R. A.; Hernández-Ortega, S.; Morales-Morales, D.; Grévy, J.-M. *J. Organomet. Chem.* **2014**, 749, 287–295.
- (238) Xie, H.; Mou, Z.; Liu, B.; Li, P.; Rong, W.; Li, S.; Cui, D. *Organometallics* **2014**, 33 (3), 722–730.
- (239) Cadierno, V.; Crochet, P.; Díez, J.; García-Álvarez, J.; García-Garrido, S. E.; Gimeno, J.; García-Granda, S.; Rodríguez, M. A. *Inorg. Chem.* **2003**, 42 (10), 3293–3307.
- (240) Benna, S. Al.; Sarsfield, M. J.; Thornton-Pett, M.; Ormsby, D. L.; Maddox, P. J.; Brès, P.; Bochmann, M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, No. 23, 4247–4257.
- (241) Johnson, K. R. D.; Hayes, P. G. *Organometallics* **2009**, 28 (21), 6352–6361.
- (242) Johnson, K. R. D.; Hayes, P. G. *Organometallics* **2011**, 30 (1), 58–67.

- (243) Johnson, K. R. D.; Hannon, M. A.; Ritch, J. S.; Hayes, P. G. *Dalton Trans.* **2012**, 41 (26), 7873–7875.
- (244) Zamora, M. T.; Johnson, K. R. D.; Hänninen, M. M.; Hayes, P. G. *Dalton Trans.* **2014**, 43 (28), 10739–10750.
- (245) Johnson, K. R. D.; Hayes, P. G. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42 (5), 1947–1960.
- (246) Cariou, R.; Dahcheh, F.; Graham, T. W.; Stephan, D. W. *Dalton Trans.* **2011**, 40 (18), 4918–4925.
- (247) Sgro, M. J.; Stephan, D. W. *Dalton Trans.* **2011**, 40 (11), 2419–2421.
- (248) Cariou, R.; Graham, T. W.; Dahcheh, F.; Stephan, D. W. *Dalton Trans.* **2011**, 40 (20), 5419–5422.
- (249) Cariou, R.; Graham, T. W.; Stephan, D. W. *Dalton Trans.* **2013**, 42 (12), 4237–4239.
- (250) Boubekeur, L.; Ulmer, S.; Ricard, L.; Mézailles, N.; Le Floch, P. *Organometallics* **2006**, 25 (2), 315–317.
- (251) Chai, Z.-Y.; Wang, Z.-X. *Dalton Trans.* **2009**, 8005–8012.

Deuxième Chapitre

Ligands iminophosphoranes pinceurs à cœur lutidine : synthèse et coordination aux métaux de transition

I. Synthèse des ligands

Au cours du premier chapitre, il a pu être mis en évidence que les ligands de type ENE (E = N, P, C, S) comportant une lutidine centrale étaient très fréquents et largement utilisés dans la littérature, pourtant les équivalents iminophosphoranes de ces ligands n'avaient jamais été décrits. De tels ligands (type **A** – Schéma 80) devraient en principe combiner une forte donation σ et π par les fonctions iminophosphoranes. La pyridine centrale (par ailleurs, bon donneur σ et π) devrait pouvoir contrebalancer cette donation par ses propriétés π acceptrices et ainsi élargir le spectre de coordination de tels ligands. De plus, les substituants des atomes de phosphores peuvent permettre à la fois de moduler l'encombrement stérique à proximité du centre métallique mais aussi l'électronique de la fonction N=P et donc la donation des ligands. Enfin, la présence d'un espaceur méthylique permet d'assurer une flexibilité aux ligands et donc d'envisager des phénomènes d'hémilabilité.



Schéma 80 - Propriétés désirées pour un ligand pinceur iminophosphorane symétrique

La synthèse et l'étude de la chimie de coordination de ces ligands avec les métaux de transition seront l'objet de ce second chapitre.

1. Etat de l'art et approche rétrosynthétique

Avant cette étude, deux exemples de composés se rapprochant de la structure des ligands de type **A** avaient été décrit par le groupe de D. W. Stephan (Schéma 81). Le premier concerne l'analogue carboné présenté au chapitre précédent. La synthèse de ce ligand s'appuie sur une réaction de Kirsanov (Schéma 81 – gauche), en effet la diamine nécessaire est commerciale et peu onéreuse (0,25 €/g).¹

Dans le cas des analogues bidentes synthétisés par le groupe de D. W. Stephan en 2003, c'est la réaction de Staudinger qui a été privilégiée du fait de la stabilité des azotures correspondants (Schéma 81 – droite).²

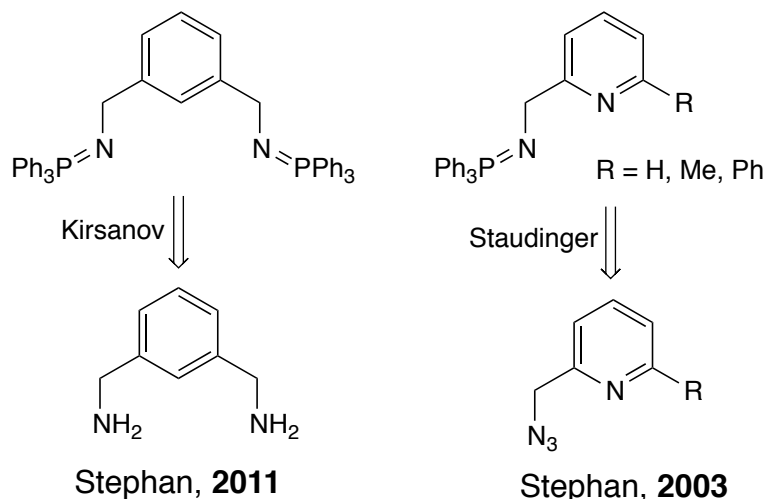
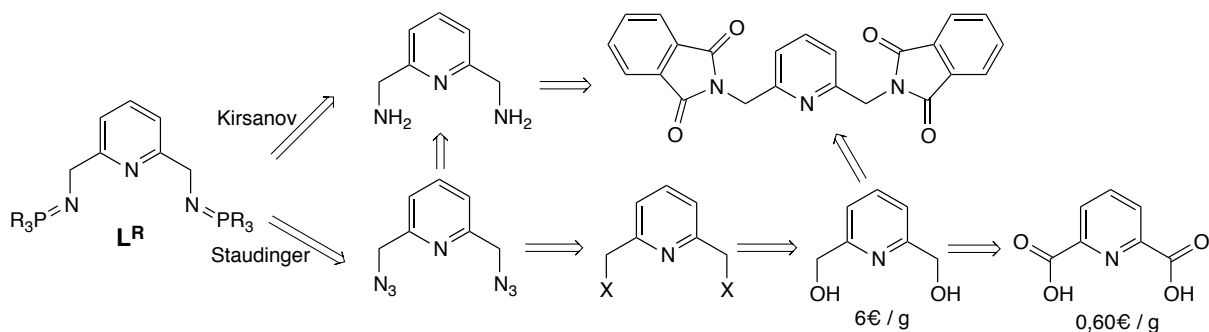


Schéma 81 - Rétrosynthèse de ligands proches

Deux rétrosynthèses peuvent donc être suggérées pour la synthèse des ligands de type A (L^R , Schéma 82) : suivant la réaction de Kirsanov ou de Staudinger. En première approche, la réaction de Kirsanov semble être la seule alternative. En effet l'azoture nécessaire à la réaction de Staudinger ne remplit absolument pas le critère de sécurité $((N_C+N_O)/N_N = 1 < 3)$.³ La diamine nécessaire à la réaction de Kirsanov n'étant pas commerciale, il faut s'intéresser à sa rétrosynthèse. Pour cette dernière, les voies de synthèse s'appuient sur la réduction du diphtalimide par l'hydrazine (mauvais bilan en terme d'économie d'atomes, réactif toxique et potentiellement explosif, Schéma 82 – haut),⁴ ou à partir du diazoture précédemment mentionné par hydrogénation hétérogène⁵ ou par une réduction de Staudinger.⁶ Cette dernière méthode montre que le diazoture est stable et que, par ailleurs, le ligand L^{Ph} a déjà été synthétisé par la réaction de Staudinger avant d'être hydrolysé *in-situ*. La stabilité du diazoture peut être attribuée à la présence des espaceurs méthyliques qui jouent un rôle d'isolant et diminue les risques d'explosion.

Schéma 82 - Rétrosynthèses possibles pour les ligands L^R

C'est donc la rétrosynthèse s'appuyant sur la réaction de Staudinger qui a été choisie (Schéma 82 – bas). L'intermédiaire clé est le diazoture, celui-ci peut être obtenu à partir du dihalogénure correspondant. Ce dernier est préparé à partir de la 2,6-bis(hydroxyméthyl)pyridine commerciale, pourtant le prix de ce diol peut inciter à commencer la synthèse à partir de l'acide 2,6-pyridine(dicarboxylique) nettement moins onéreux.

2. Synthèse des ligands

La synthèse de la famille de ligands **L^R** commence donc par la synthèse du diol **2** à partir du diacide **0** selon une procédure publiée.⁷ Le diacide est d'abord estérifié dans l'éthanol avant d'être réduit par un excès de borohydrure de sodium (Schéma 83). L'ensemble de la séquence s'effectue avec un rendement global de 67 %, justifiant l'usage de **0** comme précurseur, surtout pour des grosses quantités (jusqu'à 20 g).

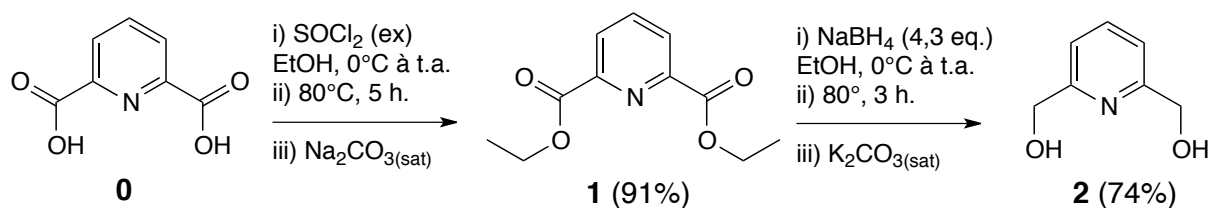


Schéma 83 - Synthèse du diol **2**

Des monocristaux de **2** ont été obtenus par évaporation lente du tube RMN de caractérisation dans le chloroforme, ceux-ci ont été analysés par diffraction des rayons X et révèlent une structure polymérique représentée à la Figure 5. Deux molécules s'organisent pour former un dimère par l'intermédiaire d'un cycle à 10 chaînons par l'intermédiaire de liaison OH---pyridine (H1-N1 1.90(2) Å). Les fonctions alcools restantes servent alors à créer le réseau en formant une liaison OH---O (H2-O1 1.93(3) Å).

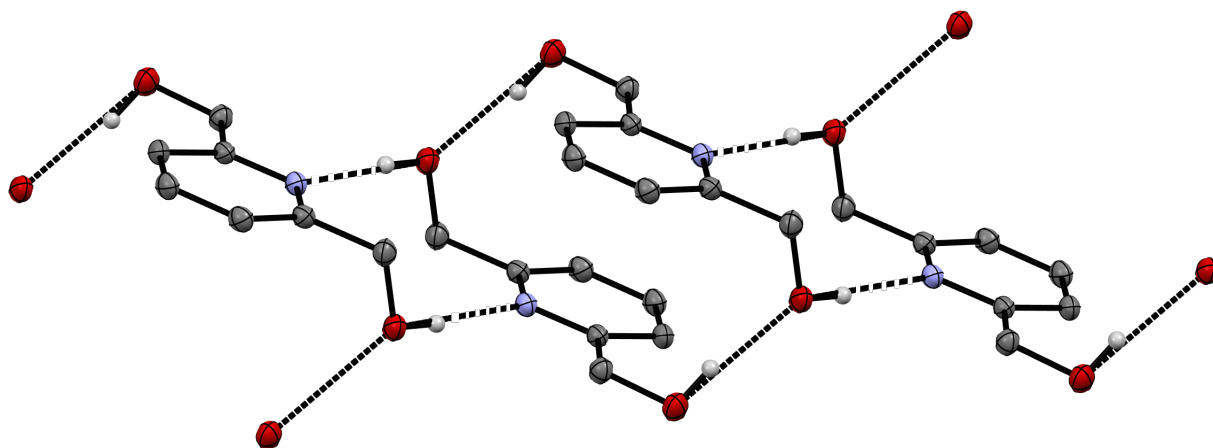
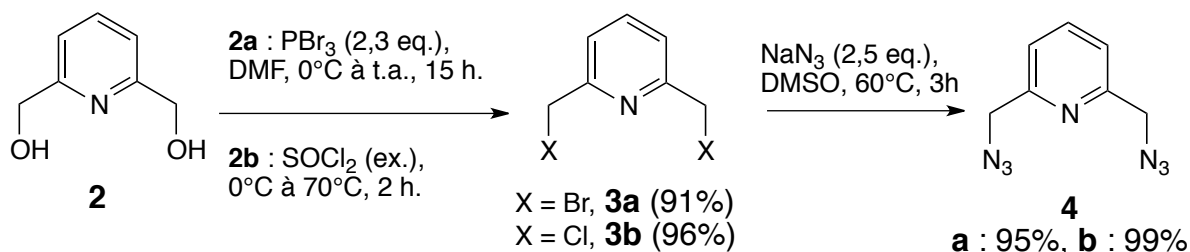


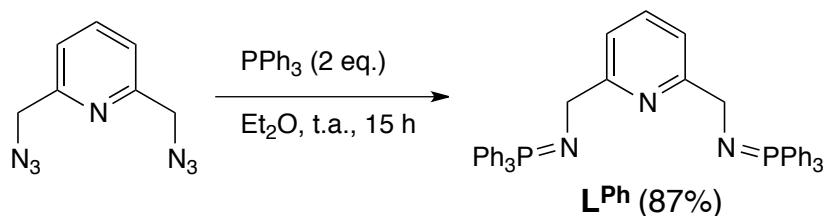
Figure 5 - ORTEP de **2** – Les atomes d'hydrogènes non impliqués dans des liaisons H ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : H1-O1 0.88(2), H2-O2 0.88(3), H1-N1 1.90(2), H2-O1 1.93(3) ; O1-H1-N1 174(2), O2-H2-O1 170(2).

Pour la suite de la synthèse le diol **2** doit être converti en dihalogénure, pour cela les synthèses du dibromure (**3a**) et du dichlorure (**3b**) ont été envisagées (Schéma 84). La bromation de **2** par PBr_3 fournit **3a** avec un bon rendement de 91%.⁸ De manière similaire, la chloration de **2** par le chlorure de thionyle fournit **3b** avec un rendement quasi-quantitatif.⁷ La synthèse de **4** est décrite dans la littérature,^{9,10} pour autant ces méthodes n'étaient pas satisfaisantes au regard du rendement ou des conditions expérimentales (usage de DMF, fort chauffage, etc). La procédure de S. G. Alvarez utilisant un léger excès d'azoture de sodium dans le DMSO a donc été adaptée (Schéma 84).¹¹

Schéma 84 - Formation du diazoture **4**

En utilisant des conditions douces (60°C , 3h), les deux produits **3a** et **3b** sont convertis en **4** avec des rendements excellents à quantitatifs. La nature de l'halogène n'a donc aucun effet sur le résultat de la réaction, c'est pourquoi le passage par le dichlorure **3b** semble plus intéressant pour deux raisons principalement : cette voie permet d'éviter l'usage de DMF et le passage par **3a**, extrêmement lacrymogène.

À partir de **4**, la synthèse des ligands **L^R** s'effectue par une réaction de Staudinger avec la phosphine tertiaire PR_3 . La synthèse de **L^{Ph}** a d'abord été entreprise, l'ajout de deux équivalents de triphénylphosphine à une solution de **4** à température ambiante conduit rapidement à un léger dégagement gazeux quelque soit le solvant (toluène, THF ou Et_2O). Cela est concomitant à l'apparition de deux nouveaux signaux entre 5 et 10 ppm (dépendant du solvant) en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Lorsque toute la triphénylphosphine a été consommée, un seul signal subsiste indiquant que le second correspond au mono-iminophosphorane intermédiaire. En effectuant la réaction avec seulement un équivalent de PPh_3 , un mélange statique est obtenu, il n'existe donc pas d'effet coopératif, positif ou négatif, lors de la formation de **L^{Ph}**.

Schéma 85 - Synthèse de **L^{Ph}**

D'un point de vue pratique, la réaction est complète en quelques heures à température ambiante et en quelques dizaines de minutes au reflux du THF ou du toluène, pourtant **L^{Ph}** est largement soluble dans ces solvants alors qu'il précipite rapidement dans l'éther diéthylique. Afin d'isoler facilement le produit par filtration, ce dernier solvant a été choisi pour effectuer la synthèse sur de plus grosses quantités et permet, après filtration et lavage au pentane, d'isoler **L^{Ph}** sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 87 %. Ce solide est stable à l'air quelques heures avant de prendre une teinte jaune, résultat de l'hydrolyse du ligand en oxyde de triphénylphosphine et la diamine correspondante. Cette hydrolyse est beaucoup plus rapide lorsque une solution de **L^{Ph}** est exposée à l'air (quelques minutes). Pour cette raison, ce ligand doit être stocké sous atmosphère inerte en Schlenk ou idéalement en boîte à gants.

D'un point de vue spectroscopique, L^{Ph} est de symétrie C_{2v} en solution comme anticipé. En RMN 1H , la région aromatique est extrêmement chargée, le seul signal remarquable est un doublet à 4,22 ppm dans le dichlorométhane deutéré correspondant aux protons benzyliques. Ce pic se simplifie en singulet sous l'effet du découplage du phosphore indiquant donc une constante de couplage $^3J_{PH}$ de 16,0 Hz. La RMN $^{31}P\{^1H\}$ dans le même solvant révèle un singulet fin à 9,9 ppm. De telles valeurs sont en parfait accord avec les résultats de D. W. Stephan sur l'équivalent carbonés de L^{Ph} (Schéma 81 - gauche ; CD_2Cl_2 : $\delta_P = 9,5$ ppm, $\delta_H = 4,22$ (d, $^3J_{PH} = 15,7$ Hz)).¹ Enfin la RMN ^{13}C et l'analyse élémentaire confirment avec cette formulation. La preuve définitive de la nature de L^{Ph} a été donnée par l'analyse par diffraction des rayons X de cristaux obtenus par évaporation lente d'une solution dans le toluène (Figure 6).

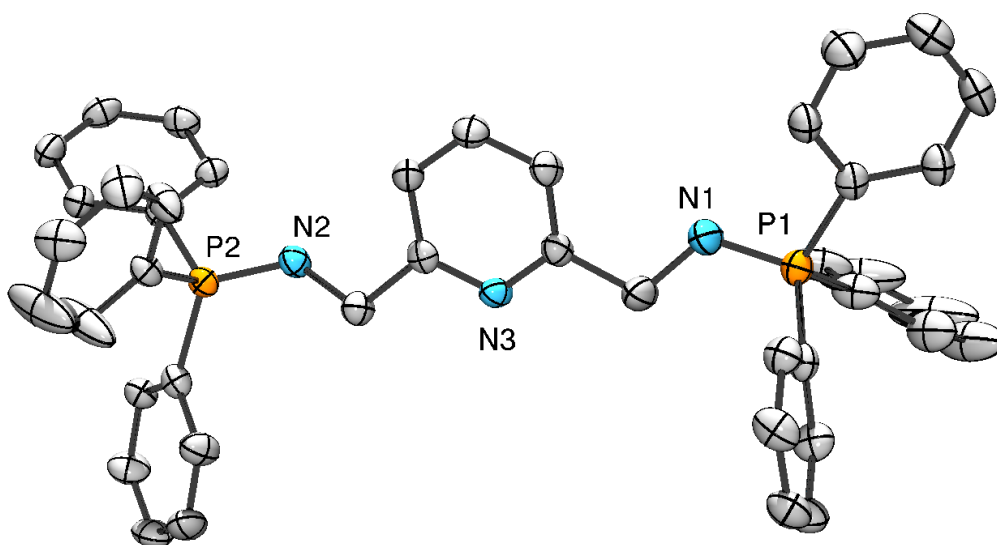


Figure 6 - ORTEP de L^{Ph} – Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : N1-P1 1,556(5), N2-P2 1,551(5) ; C6-N1-P1 122,2(4), C7-N2-P2 125,6(4).

La structure cristallographique révèle une forme « déroulée ». En effet une telle géométrie permet de minimiser l'encombrement entre les deux « bras » iminophosphoranes. Dans ce système de cristallisation, la molécule ne présente pas de symétrie particulière et cristallise dans le groupe $P-1$; les deux longueurs de liaison des fonctions iminophosphoranes sont statistiquement indiscernables (1,556(5) Å vs. 1,551(5) Å). Les deux angles C-N-P sont légèrement supérieurs à 120° comme attendu pour un iminophosphorane.

L^{Ph} peut être protoné en pyridinium-bis(aminophosphonium), cela pouvant être réalisé par l'addition d'une solution aqueuse d'acide tétrafluoroborique à une solution de L^{Ph} dans le dichlorométhane (Schéma 86).



Schéma 86 - Protonation de L^{Ph}

La nature tri-cationique du produit final rend le rendement d'extraction très faible et $[\text{H}_3\text{L}^{\text{Ph}}](\text{BF}_4)_3$ n'est obtenue qu'en petite quantité. Pour autant les spectres $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et ^1H sont en accord avec la formation d'un aminophosphonium. Le spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ montre un déblindage du phosphore de 9,5 ppm à 39,4 ppm, typique de la formation d'un aminophosphonium. Le spectre RMN ^1H présenté à la Figure 7 est d'autant plus indicatif de la formation de $[\text{H}_3\text{L}^{\text{Ph}}](\text{BF}_4)_3$.

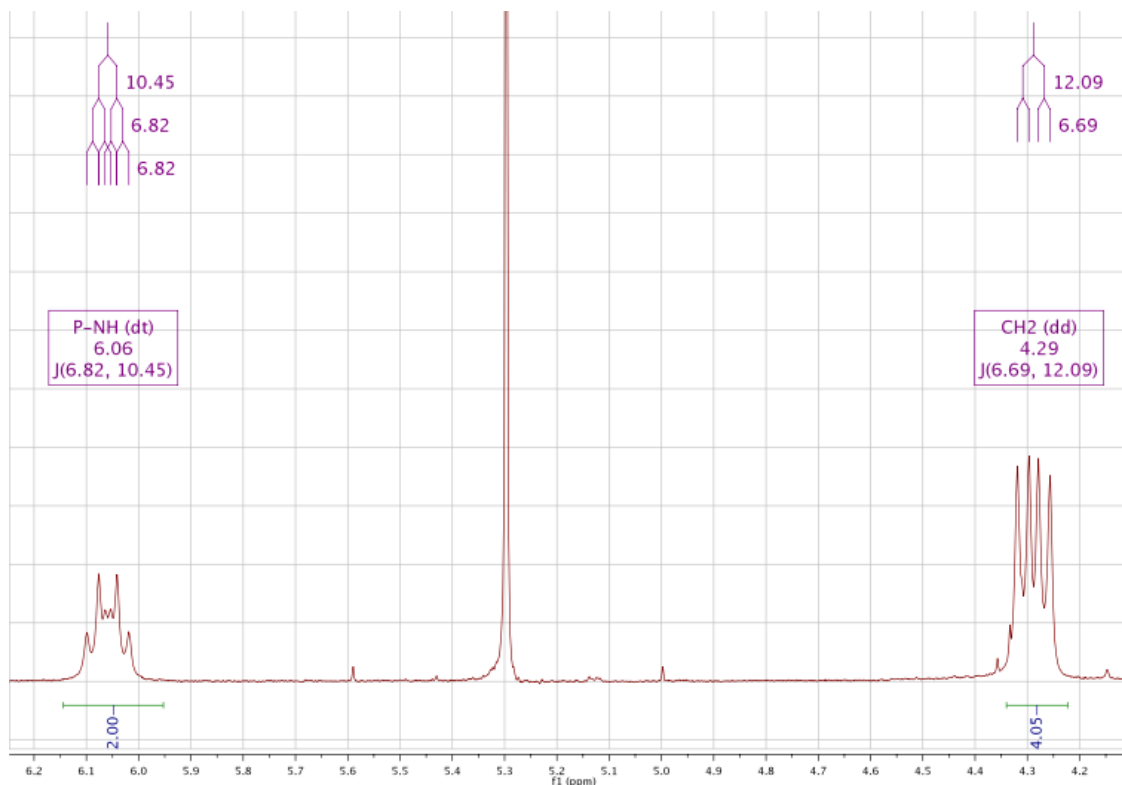
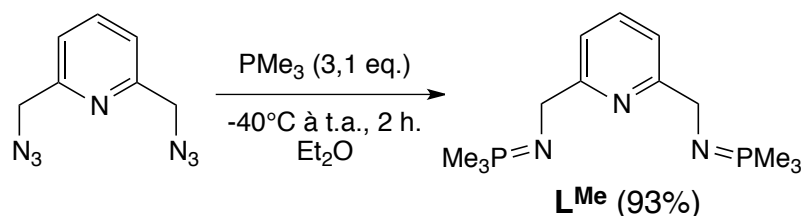


Figure 7 - Spectre ^1H de $[\text{H}_3\text{L}^{\text{Ph}}](\text{BF}_4)_3$

Ce spectre met en évidence la formation d'un système AM_2X , les protons NH-P^+ formant un double triplet couplé au signal des protons benzyliques par une constante $^3J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz. Ces deux signaux possèdent une constante de couplage différente ($^3J_{\text{PH}} = 12,1$ Hz et $^2J_{\text{PH}} = 10,5$ Hz) au phosphore. Cette espèce possède une stabilité accrue vis-à-vis de l'humidité par rapport à L^{Ph} mais se dégrade tout de même en oxyde de phosphine après plusieurs jours au contact de l'air.

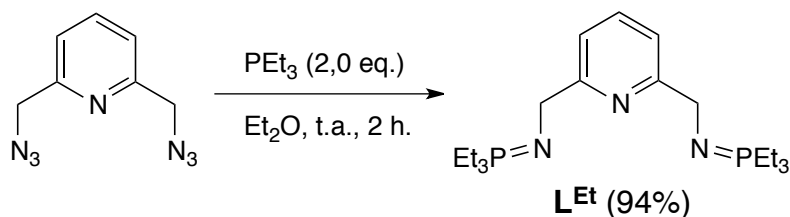
L^{Ph} constitue donc un ligand iminophosphorane potentiellement pinceur possédant un encombrement stérique moyen avec des fonctions iminophosphoranes moyennement basique du fait de la présence de substituants aryles sur l'atome de phosphore. La synthèse de ligands comportant des substituants alkyles, donc plus basiques, a donc été envisagée par la suite. Dans cette optique, des substituants méthyles sur le phosphore permettraient de former un ligand L^{Me} plus basique que L^{Ph} mais avec un encombrement stérique minimum. À l'inverse, des substituants cyclohexyles (L^{Cy}) devraient induire une forte contrainte stérique. Enfin, des substituants éthyles (L^{Et}) permettraient de se placer dans une situation intermédiaire. La synthèse de ces trois ligands sera décrite par la suite.

La synthèse de L^{Me} s'effectue de manière similaire à L^{Ph} à la différence que la stœchiométrie de phosphine n'est pas primordiale puisqu'un excès de triméthylphosphine peut facilement être retiré sous vide. La synthèse s'effectue encore une fois dans l'éther diéthylique (Schéma 87).

Schéma 87 - Synthèse de **L^{Me}**

Comme l'a mis en évidence H. Staudinger en 1919, les alkyles phosphines, particulièrement peu encombrées, sont beaucoup plus réactives.¹² Pour éviter tout dégagement gazeux trop intense, la solution de triméthylphosphine est refroidie à environ - 40°C, à celle-ci est ajoutée lentement une solution diluée du diazoture **4** sous un flux d'azote. Cette solution est alors lentement réchauffée. Durant cette période, la solution prend une teinte rose très marquée avant de redevenir légèrement jaune. Une analyse RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ *in situ* met alors en évidence un pic minoritaire à 29,4 ppm : cette coloration et ce pic sont attribués au phosphoazoture transitoire. Après évaporation du solvant et de l'excès de triméthylphosphine, le ligand **L^{Me}** est obtenu comme un solide blanc. Encore une fois, l'analyse RMN révèle une structure symétrique en solution caractérisée dans le benzène deutéré par un déplacement chimique de 8,8 ppm en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et la formation d'un doublet ($^3J_{\text{PH}} = 24,7$ Hz) à 4,89 ppm en RMN du proton. L'ensemble des autres données RMN et l'analyse élémentaire confirment la structure de **L^{Me}**.

La synthèse de **L^{Et}** s'effectue de manière similaire, dans ce cas-ci le ligand est extrêmement soluble, même dans les alcanes (pentane, éther de pétrole). La stœchiométrie de triéthylphosphine doit donc être maîtrisée avec précision. A l'instar de **L^{Me}**, la réaction de Staudinger est rapide et nécessite une addition lente d'une solution diluée de PEt_3 pour ne pas s'emballer à température ambiante (Schéma 88).

Schéma 88 - Synthèse de **L^{Et}**

La solution prend encore une fois une teinte rose. Celle-ci ne disparaît pas totalement même lorsque la RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ indique la fin de la réaction. Cette teinte finit par s'estomper lors du séchage de **L^{Et}**. Celui-ci est obtenu comme un solide jaune, fondant à environ 50°C. La RMN multinoyaux de ce composé révèle un signal à 25,6 ppm dans le THF- d^8 en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, les protons benzyliques apparaissent dans ce cas comme un doublet ($^3J_{\text{PH}} = 19,7$ Hz) à 4,22 ppm. De manière inattendue le spectre ^1H révèle que les trois protons aromatiques de la pyridine sont magnétiquement équivalents et forment un singulet à 7,43 ppm (cette équivalence persiste à 500 MHz et est confirmée par une séquence HSQC). L'analyse élémentaire de ce composé confirme la formulation de **L^{Et}**. De plus des monocristaux ont pu être obtenus par refroidissement à -40°C d'une solution concentrée dans un

mélange d'éther diéthylique et d'éther de pétrole. Malheureusement, ces cristaux sont très sensibles à l'augmentation de chaleur et de plus solubles dans les huiles classiquement utilisées pour la diffraction des rayons X. Pour l'ensemble de ces raisons, la structure cristallographique de L^{Et} est de mauvaise qualité mais permet tout de même de confirmer la connectivité et de déterminer avec une faible précision les paramètres métriques du composé.

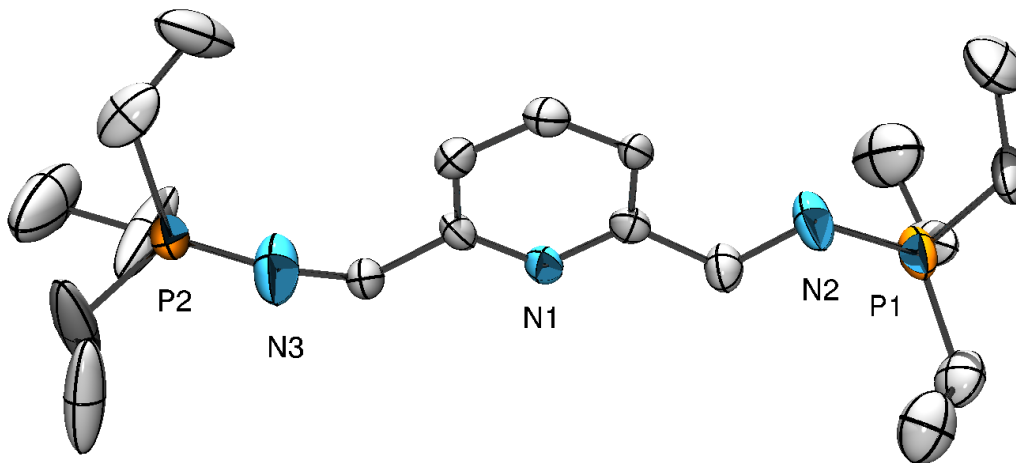


Figure 8 - ORTEP de L^{Et} – Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : N2-P1 1,57(1), N3-P2 1,55(1) ; C6-N2-P1 121,4(7), C7-N3-P2 130(1).

La molécule possède encore une fois une configuration dépliée, cette structure ne met en évidence aucun élément de symétrie dans le ligand. Malgré la faible précision, les deux longueurs de liaison iminophosphorane sont de l'ordre de 1,56 Å, similaire à L^{Ph} .

Enfin la synthèse de L^{Cy} suit encore une fois le même principe, à l'exception que la réaction est conduite dans un mélange Et_2O/THF afin de solubiliser la tricyclohexylphosphine (Schéma 89). Dans ce cas, l'addition de la solution de PCy_3 à la solution de diazoture **4** ne conduit pas à un dégagement clair d'azote. En effet au moins trois espèces transitoires peuvent être détectées par RMN $^{31}P\{^1H\}$ ($\delta_P = 33,8$; $33,4$; $32,8$ ppm). On peut légitimement penser que ces pics correspondent bien à différents phosphoazotures intermédiaires puisqu'ils disparaissent en fin de réaction et correspondent très bien aux données de C. D. Hoff pour le phosphoazoture $Ad-N_3-PCy_3$ ($\delta_P = 33,2$ ppm, Ad = adamantyle).¹³ La cinétique de la réaction est donc limitée par l'extrusion du diazote due à l'encombrement stérique du phosphoazoture intermédiaire.

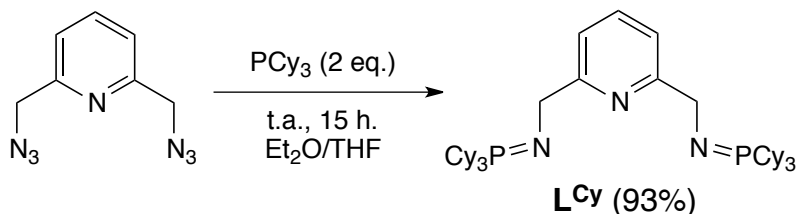


Schéma 89 - Synthèse de L^{Cy}

Après une nuit d'agitation, L^{Cy} est obtenu sous forme d'un précipité blanc, celui-ci est filtré et lavé. L^{Cy} est obtenu avec un rendement total de 93 %. Il est caractérisé en RMN $^{31}P\{^1H\}$ par un déplacement chimique de 20,5 ppm dans le benzène deutéré ainsi qu'un doublet ($^3J_{PH} = 14,2$ Hz) à 5,06 ppm en RMN du proton. La région aliphatique du spectre proton est dans ce cas très confuse,

pour autant la RMN ^{13}C et l'analyse élémentaire permettent de confirmer la structure de L^{Cy} . Enfin des cristaux de ce ligand ont pu être obtenus par évaporation d'une solution dans le toluène et être analysés par diffraction des rayons X (Figure 9). Comme précédemment la structure est déroulée et ne présente pas d'élément de symétrie interne.

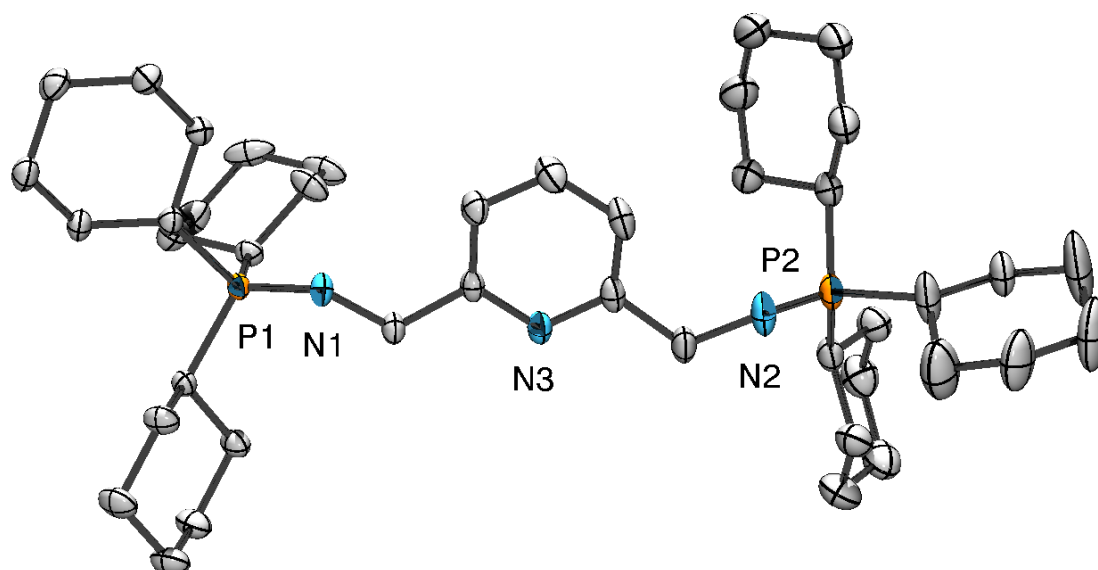


Figure 9 - ORTEP de L^{Cy} – Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : N1-P1 1,574(2), N2-P2 1,567(2) ; C6-N1-P1 122,1(2), C7-N2-P2 126,2(2).

Les longueurs de liaison des iminophosphoranes sont cette fois de l'ordre de 1,57 Å. Bien que certaines valeurs se recouvrent statistiquement, on peut mettre en évidence une tendance entre ces trois structures : la liaison iminophosphorane tend à s'accroître lors de la substitution du phosphore par des alkyles. Cela s'explique par une diminution de l'interaction d'hyperconjugaison négative due à un recouvrement moins efficace entre les paires libres de l'azote et les orbitales $\sigma^*(\text{P-C})$. Les ligands alkyles iminophosphoranes seront plus basiques donc plus donneurs que leurs analogues aryles.

Il est important de préciser qu'un brevet déposé au cours de ce travail décrit la synthèse de L^{Ph} et son usage comme ligand dans des catalyses de polymérisation.¹⁴ La méthodologie utilisée pour sa synthèse est similaire (à partir du diazoture **4** et de triphénylphosphine au reflux du toluène), ainsi que les paramètres spectroscopiques.

II. Étude préliminaire de la chimie de coordination

Afin d'étudier le comportement des ligands L^R , plusieurs essais de coordination ont été menés, principalement avec L^{Ph} . Le caractère zwitterionique de la liaison iminophosphorane doit en principe conduire à une coordination facile sur des métaux de transition de la gauche du tableau périodique et/ou oxydés. Bien que cette théorie soit largement phénoménologique, au sens de la théorie HSAB (Hard/Soft Acids/Bases), les atomes de l'azote d'un iminophosphorane sont des donneurs particulièrement durs et donc plus à même de se lier à des cations durs.

Dans cette optique, le chrome(III) semble être un bon candidat pour conduire à une coordination de L^{Ph} en mode pinceur, en effet avec une configuration $3d^3$, un complexe haut-spin octaédrique possédant le ligand L^{Ph} en configuration *mer* est attendu. Lorsque la réaction entre L^{Ph} et $[CrCl_3(THF)_3]$ est réalisée dans le THF, la solution prend rapidement une coloration bleue. Après précipitation dans l'éther diéthylique, une poudre bleue est obtenue avec un rendement de 73 % (Schéma 90). L'analyse par RMN multi-noyaux de ce composé révèle l'absence de signal en RMN $^{31}P\{^1H\}$ et la présence des signaux larges en RMN 1H confirmant la nature paramagnétique du complexe.

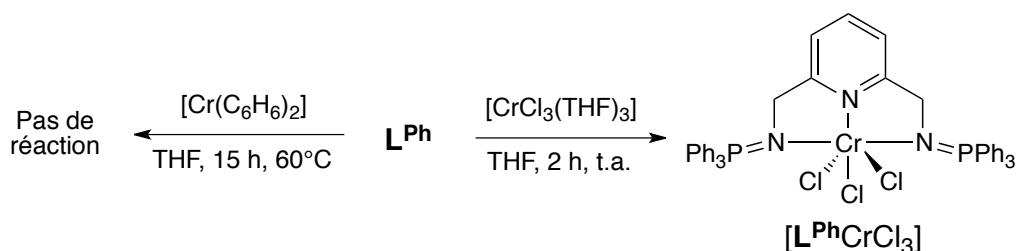


Schéma 90 - Synthèse d'un complexe de chrome(III)

Après recristallisation du complexe par diffusion gazeuse de pentane à une solution du composé dans le THF, de longues aiguilles bleues ont été obtenues. Leurs analyses par diffraction des rayons X permet de confirmer la formulation supposée du complexe tel que $[L^{Ph}CrCl_3]$ (Figure 10). Le complexe possède bien une géométrie pseudo-octaédrique : l'atome de chrome s'écarte légèrement de l'axe formé par les deux atomes d'azote des fonctions iminophosphoranes ($N1-Cr1-N2 = 156,76(7)^\circ$). Pour autant, les plans formés par les trois atomes d'azote ($N1$, $N2$ et $N3$) et par les trois atomes de chlore ($Cl1$, $Cl2$ et $Cl3$) contiennent presque l'atome de chrome (écart au plan de $0,017 \text{ \AA}$ et $0,047 \text{ \AA}$ respectivement). Enfin ces deux plans sont quasi-orthogonaux ($88,8^\circ$). Bien qu'aucun élément de symétrie ne soit présent à l'intérieur de la molécule d'un point de vue cristallographique, l'ensemble des paramètres métriques sont relativement similaires ($N1-Cr1 = 2,082(2) \text{ \AA}$ vs. $N2-Cr1 = 2,095(2) \text{ \AA}$; $Cl1-Cr1 = 2,3479(7) \text{ \AA}$ vs. $Cl3-Cr1 = 2,3559(6) \text{ \AA}$). Les deux liaisons iminophosphoranes sont légèrement différenciées ($N1-P1 = 1,600(2) \text{ \AA}$ vs. $N2-P2 = 1,610(2) \text{ \AA}$) mais très nettement allongées par rapport au ligand libre ($NP_{\text{moyen}} = 1,605 \text{ \AA}$ dans le complexe contre $NP_{\text{moyen}} = 1,554 \text{ \AA}$ dans le

ligand libre), cette extension s'explique bien dans le cadre d'une diminution de l'interaction d'hyperconjugaison négative lors de la coordination. L'ensemble de ces paramètres est en bon accord avec les composés iminophosphoranes-chrome connus dans la littérature, tous issus de la coordination de ligands bis(iminophosphoranyl)methanides sur du chrome(II)^{15,16} ou (III)¹⁷ (Schéma 91). Un dernier fait notable est un léger décalage entre le plan de la pyridine et le plan généré par les trois atomes d'azote du ligand. Ces deux plans se coupent au niveau de l'axe N3-Cr1-Cl2 avec un angle de 12,9°. Cette torsion s'effectue par l'intermédiaire des liens benzyliques mettant en évidence une certaine flexibilité de ce ligand. Par ailleurs, les exemples connus dans la littérature (Schéma 91) sont généralement des dimères pontés, soit par le ligand, soit par des atomes de chlore ; seul la présence de fonction faiblement coordinantes comme des éthers permettant de conduire à la formation d'un monomère.¹⁷ Dans le cas présent, la position périphérique des fragments PPh₃ semble en mesure d'inhiber tout phénomène de dimérisation. **L^{Ph}** semble donc capable de fournir une certaine protection stérique au métal lors de sa coordination en mode pinceur.

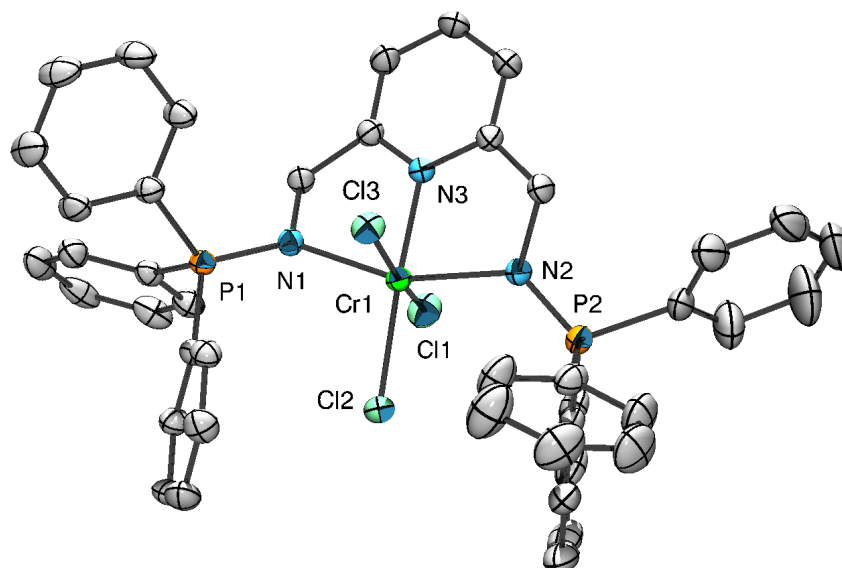


Figure 10 - ORTEP de [**L^{Ph}**CrCl₃] – Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : N1-P1 1,600(2), N2-P2 1,610(2), Cr1-N1 2,082(2), Cr1-N2 2,095(2), Cr1-N3 2,004(2), Cr1-Cl2 2,3029(6), Cr1-Cl1 2,3479(7), Cr1-Cl3 2,3559(6) ; C6-N1-P1 116,1(1), C7-N2-P2 118,4(1), N1-Cr1-N3 78,70(7), N2-Cr1-N3 79,07(7), N1-Cr1-Cl2 103,68(5), N2-Cr1-Cl2 98,55(6), N3-Cr1-Cl1 86,00(6), N3-Cr1-Cl3 92,16(6), Cl1-Cr1-Cl2 90,67(3), Cl2-Cr1-Cl3 96,71(3).

Enfin, ce composé ne présentant pas de spectres RMN facilement interprétable, la mesure de son moment magnétique effectif en solution a été entreprise selon la méthode d'Evans.^{18,19} Cette analyse conduit à $\mu_{\text{eff}} = 3,7(1) \mu_{\text{B}}$, une telle valeur est en parfaite adéquation avec la valeur attendue ($3,87 \mu_{\text{B}}$) pour un complexe de spin 3/2 d'après la formule spin-seul (« *spin-only* », $\mu_{\text{eff}} = 2\sqrt{S(S+1)} \mu_{\text{B}}$).

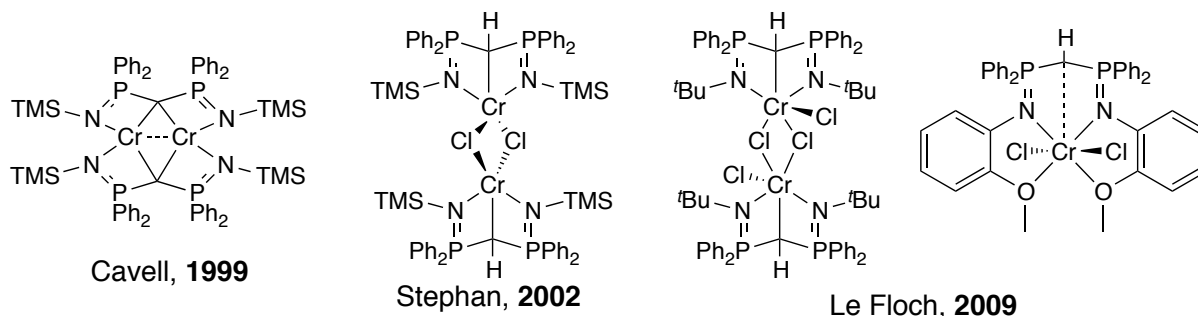


Schéma 91 - Exemples de complexes iminophosphorane-chrome

Par la suite, la coordination de \mathbf{L}^{Ph} avec un précurseur de chrome(0) ($[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$) a été tentée. Pourtant, malgré un chauffage prolongé, la formation d'aucun complexe n'a pu être détectée et met en lumière la tendance de \mathbf{L}^{Ph} , comme des ligands iminophosphoranes plus généralement, à être labile, voire inerte, vis à vis des métaux réduits (Schéma 90).

La coordination de \mathbf{L}^{Ph} à l'yttrium(III) a aussi été réalisée, ce métal à la frontière des métaux s, d et f conduit à des interactions d'ordre électrostatique et est donc très à même de se coordonner à un ligand iminophosphorane. En effet il existe 65 structures de ce type dans la CCDC. Lors de la réaction avec $[\text{YCl}_3(\text{THF})_{3,5}]$, la solution prend d'abord une teinte turquoise avant de conduire à la formation d'un solide blanc. L'analyse de ce solide révèle un singulet à 31,5 ppm en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ traduisant la coordination du ligand. La RMN du proton comporte toujours une région aromatique très dense, pour autant un déblindage des protons benzyliques est observé, passant de 4,30 ppm pour le ligand libre à 4,60 ppm dans le complexe.

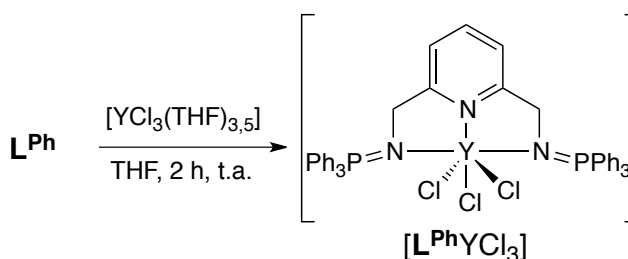


Schéma 92 - Formation d'un complexe d'yttrium(III)

Les données RMN laissent supposer la formation d'un complexe $[\mathbf{L}^{\text{Ph}}\text{YCl}_3]$ possédant une structure proche de $[\mathbf{L}^{\text{Ph}}\text{CrCl}_3]$ mais faute d'analyse cristallographique, celle-ci ne peut pas être totalement assurée.

En se déplaçant vers les métaux plus riches, la coordination de \mathbf{L}^{Ph} avec le cobalt(II) a ensuite été étudiée. Lors de l'ajout de \mathbf{L}^{Ph} à une suspension de CoBr_2 dans le THF, la solution prend immédiatement une coloration bleue, puis après quelques heures, un précipité bleu est formé. Ce changement de couleur est concomitant avec la disparition de tout signaux en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ confirmant à la fois une nature paramagnétique et la coordination totale du ligand. Après accentuation de la précipitation par l'ajout d'éther de pétrole, le complexe a pu être isolé sous la forme d'une poudre bleu ciel avec un rendement de 82 % (Schéma 93). L'analyse élémentaire de cette poudre confirme par ailleurs la formulation du complexe tel que $[\mathbf{L}^{\text{Ph}}\text{CoBr}_2]$.

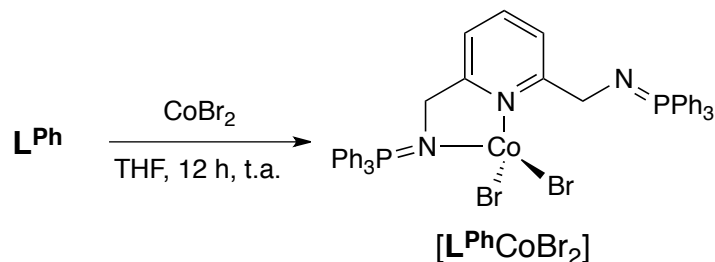


Schéma 93 - Formation d'un complexe de cobalt(II)

L'analyse par spectroscopie RMN ne révèle aucun signal en RMN du phosphore, la RMN du proton montre quelques larges signaux paramagnétiques fortement déplacés. Ces données sont insuffisantes pour trancher quant à la nature exacte de $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{CoBr}_2]$ en solution. Des cristaux de ce complexe ont été obtenus par diffusion de pentane dans une solution saturée de $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{CoBr}_2]$ dans le dichlorométhane. Leur analyse par diffraction des rayons X révèle une structure inattendue (Figure 11).

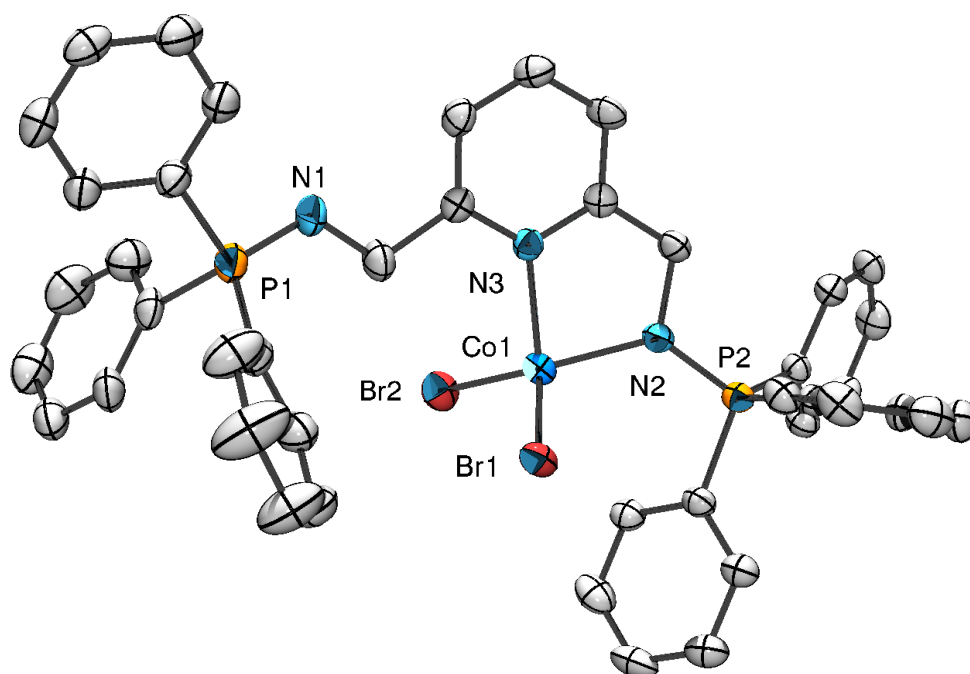


Figure 11 - ORTEP de $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{CoBr}_2]$ – Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : N1-P1 1,565(4), N2-P2 1,600(4), Co1-N2 1,975(3), Co1-N3 2,036(3), Co1-Br1 2,3915(7), Co1-Br2 2,3928(8) ; C6-N1-P1 123,8(3), C7-N2-P2 106,2(2), N2-Co1-N3 84,6(1), N2-Co1-Br1 108,9(1), N2-Co1-Br2 120,7(1), Br1-Co1-Br2 120,11(3), N3-Co1-Br1 108,8(1), N3-Co1-Br2 107,3(1).

À l'état solide $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{CoBr}_2]$ cristallise comme un complexe dissymétrique, la pyridine et l'un des iminophosphorane du ligand coordine le fragment CoBr_2 tandis que le second bras est libre et retourné, sans présenter d'interaction intermoléculaire dans l'empilement cristallin. L'atome de cobalt se trouve dans un environnement pseudo-tétraédrique déformé, induit par la formation d'un métallacycle à 5 chaînons ($\text{N2-Co1-N3} = 84,6^\circ$). Les longueurs de liaisons azote-cobalt pour la pyridine et l'imino-phosphorane sont relativement similaires à celles observées dans $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{CrCl}_3]$. Un fait marquant dans cette structure est la dissymétrie des longueurs de liaison iminophosphorane entre les deux bras. La liaison $\text{N}=\text{P}$ est de 1,600(4) Å pour le bras coordonné, cette valeur est proche de celles observées dans $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{CrCl}_3]$ (1,600(2) et 1,610(2) Å). Dans le bras libre, cette longueur diminue à

1,565(4) Å, valeur à comparer avec celles observées dans L^{Ph} (1,551(5) et 1,556(5) Å). Cet exemple permet donc de mettre en évidence que la coordination affecte bien (sans recouvrement statistique) la nature de la liaison iminophosphorane en diminuant l'interaction d'hyperconjugaison négative. La modulation de cette dernière est aussi mise en évidence par la longueur des liaisons carbone-phosphore. Dans le bras lié, la moyenne de ces liaisons est de 1,804 Å (1,809 ; 1,795 ; 1,809 Å) quand elle est de 1,816 Å dans le bras libre (1,808 ; 1,815 ; 1,826 Å). Comme prédit par le modèle théorique, la donation des paires libres de l'azote dans les orbitales $\sigma^*(P-C)$ tend à allonger ces liaisons, tandis que lors de la coordination cette interaction diminue et résulte en une légère contraction de ces liaisons.

Le complexe étant paramagnétique en solution, on peut imaginer deux états de spin pour un complexe d^7 comme celui-ci : 1/2 ou 3/2. Afin de trancher, une mesure du moment magnétique en solution suivant la méthode d'Evans^{18,19} a été conduite. Trois mesures à différentes concentrations donnent une valeur moyenne de $\mu_{eff} = 4,2(1) \mu_B$. Malgré les approximations et l'incertitude inhérente à cette technique, cette mesure permet de conclure sans ambiguïté que $[L^{Ph}CoBr_2]$ est un complexe haut-spin. Cette observation est par ailleurs en accord avec un modèle simple de champ cristallin dans une géométrie tétraédrique (si celle-ci est conservée en solution). Pourtant une telle valeur est supérieure à $\mu_{eff} = 3,87 \mu_B$, attendue pour un complexe de spin 3/2 en utilisant l'approximation spin-seul. Afin d'affiner cette mesure et de pouvoir mesurer les propriétés magnétiques de $[L^{Ph}CoBr_2]$ en fonction de la température, des mesures magnétiques ont été conduites sur un SQUID (« *Superconducting QUantum Interference Device* »).

Dans un premier temps l'observation de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température (Figure 12) met en évidence un comportement très classique, $[L^{Ph}CoBr_2]$ se conformant très bien à la loi de Curie-Weiss ($\chi = \frac{C}{T-T_C}$). Le moment magnétique effectif à haute température est de $4,09 \mu_B$ et s'approche ainsi de la valeur obtenue en solution par la méthode d'Evans ($4,2 \mu_B$).

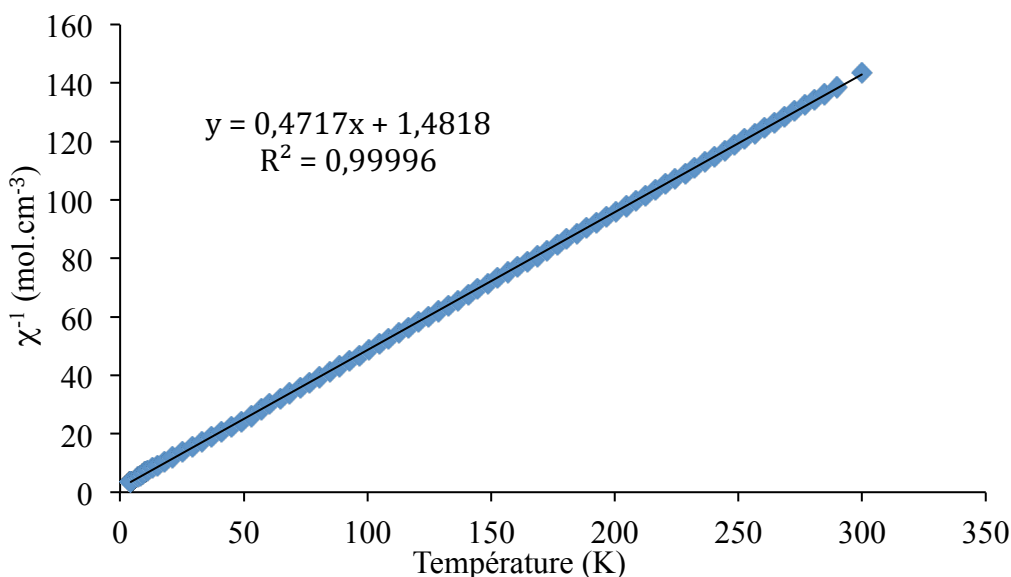


Figure 12 – Représentation de χ^{-1} en fonction de la température

L'évaluation des paramètres magnétiques de $[\mathbf{L}^{\text{Ph}}\text{CoBr}_2]$ a été menée par la suite, en particulier le paramètre D d'anisotropie magnétique à champ nul (« *axial zero-field splitting parameter* »). Ce paramètre est particulièrement important pour quantifier la barrière énergétique U des systèmes possédant une bi-stabilité magnétique à champ nul (comportement de molécule aimant), cette barrière étant reliée au paramètre D par l'équation $U = S^2|D|$.

Les recherches concernant les aimants moléculaires restent très actives, les stratégies pour l'obtention de telles espèces reposent généralement sur la formation de cluster métallique présentant ainsi un spin global élevé (exemple du Mn_{12}^{20}) ou l'usage de métaux comportant un grand nombre d'électrons célibataires comme les lanthanides. Plus récemment, des systèmes monométalliques à base de métaux de transition ont vu le jour (principalement le cobalt et le fer). Dans de tels systèmes le champ de ligand peut être ajusté pour fortement augmenter l'anisotropie magnétique du métal et ainsi induire une forte barrière d'inversion de l'aimantation sans nécessairement posséder un spin très élevé.²¹ En 2010, P. P. Power a mis en évidence qu'un atome de cobalt en géométrie linéaire pouvait conduire à un très fort moment effectif sans pour autant posséder un paramètre D élevé (Schéma 94).²² Plus tard le groupe de J. R. Long, étudiant une série de complexes homoleptiques de cobalt(II) en géométrie tétraédrique, a montré que le paramètre D pouvait être largement influencé par la nature de l'atome lié au métal. Ces complexes présentent une relaxation lente de l'aimantation à basse température et donc un comportement de molécule aimant (Schéma 94).²³

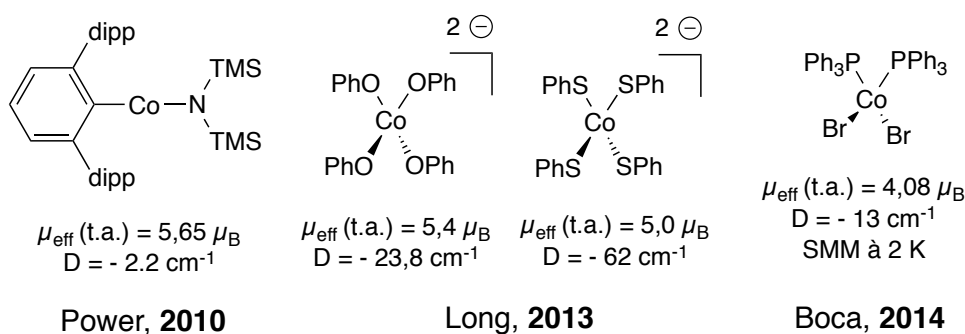


Schéma 94 - Propriétés magnétiques de complexes de cobalt(II) apparentés

En 2014, l'équipe de R. Boca a mis en évidence qu'un composé simple comme $[(\text{PPh}_3)_2\text{CoBr}_2]$ présentait un comportement de molécule aimant (SMM) à 2 K avec un paramètre D de $- 13 \text{ cm}^{-1}$. La proximité structurale de ces composés avec $[\mathbf{L}^{\text{Ph}}\text{CoBr}_2]$ peut laisser imaginer un comportement similaire pour ce dernier.

Le graphique des mesures expérimentales (ronds bleus) de χT en fonction de la température est représenté à la Figure 13. Afin de simuler cette courbe un modèle axial a été utilisé comme préconisé par les travaux de J. R. Long.²³ Dans cette approximation, le tenseur du facteur de Landé anisotrope du métal est simplifié à seulement deux composantes ($g_x = g_y = g_{\parallel}$ et $g_z = g_{\perp}$).

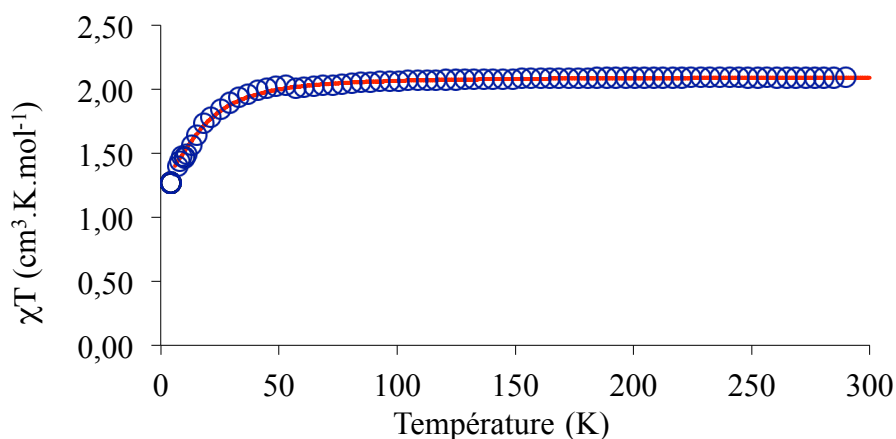


Figure 13 – Données expérimentales (rond) et simulation (ligne) de χT en fonction de la température pour $[L^{Ph}CoBr_2]$

Ces composantes ont été pré-calculées par DFT sur la structure optimisée de $[L^{Ph}CoBr_2]$, donnant les valeurs suivantes : $g_{\parallel} = 2,125$ et $g_{\perp} = 2,09$. Par la suite l'hamiltonien axial suivant est utilisé pour la simulation : $\hat{H} = \mu_B g S . H + D \hat{S}_z^2$ où \hat{S}_z représente l'opérateur de spin et H le champ magnétique.

En s'appuyant sur cette équation, la meilleure simulation conduit à une valeur de $D = -20,5 \text{ cm}^{-1}$, une telle valeur négative peut laisser présager une relaxation lente de l'aimantation à basse température mais son intensité ne permet pas d'espérer un tel comportement au dessus de quelques kelvins, pour cette raison l'étude n'a pas été poussée plus loin.

Par la suite, la coordination de la famille de ligand L^R semble devoir être examinée sur des métaux plus gros (et plus mous au sens de la théorie HSAB). En effet, les ligands iminophosphoranes simples sont connus pour présenter une forte labilité sur les métaux tardifs du tableau périodique, particulièrement de la deuxième et troisième périodes. Cela s'explique par les caractéristiques électroniques de la liaison N=P évoquées précédemment. Plus particulièrement, Y. Ishii a mis en évidence, dès 1975, qu'un dimère de palladium comportant des ligands iminophosphoranes monodentes réagissait avec la triphénylphosphine, le triméthylphosphine ou la 2,2'-bipyridine pour relarguer le ligand libre (Schéma 95).²⁴ En 1990, S. J. Elsevier a montré que le même type de ligand n'était pas forcément en mesure de rompre la structure dimérique de $[RhCl(COD)]_2$ et donnait lieu à un équilibre plus ou moins poussé en fonction de la nature des substituants et du solvant.²⁵

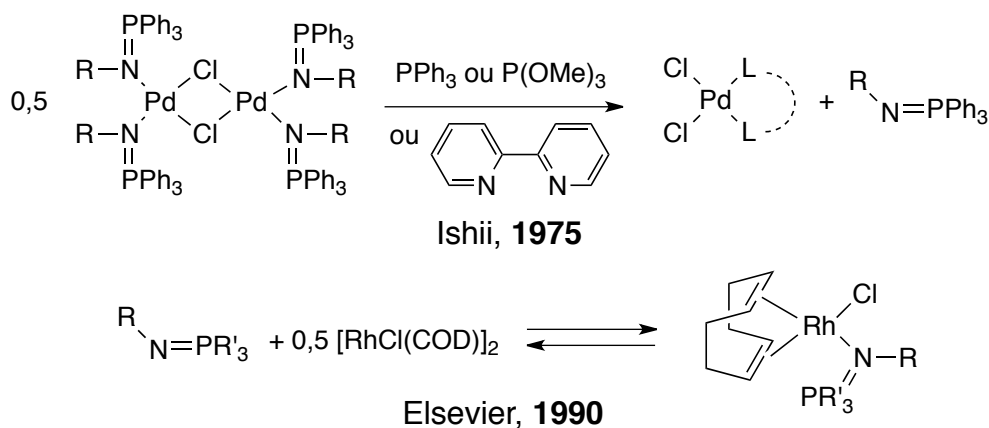


Schéma 95 - Labilité des ligands iminophosphoranes sur les métaux de transition tardifs

Au regard de ces éléments, la coordination avec le rhodium(I) semble être un bon indicateur de l'effet chélate induit par la famille L^R . La coordination de L^{Cy} à $[RhCl(COD)]_2$ a donc été menée dans le THF (Schéma 96).

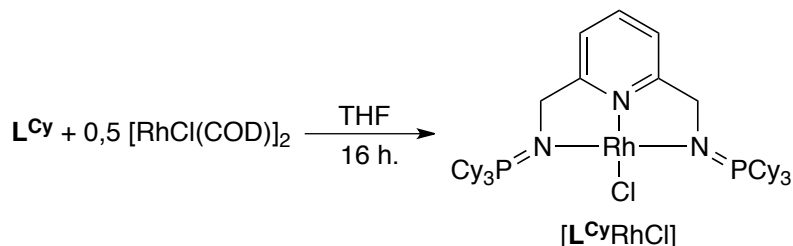


Schéma 96 - Synthèse de $[L^{Cy}RhCl]$

La solution prend rapidement une teinte rouge, après précipitation $[L^{Cy}RhCl]$ est obtenu sous la forme d'un solide rouge/violet avec un rendement de 64 %. D'un point de vue spectroscopique l'apparition d'un singulet à 42,6 ppm accompagné de satellite $^2J_{RhP} = 26$ Hz semble en accord avec la formation du complexe pinceur.²⁶ En effet, après recristallisation, la structure cristallographique de $[L^{Cy}RhCl]$ a été obtenue et est présentée à la Figure 14.

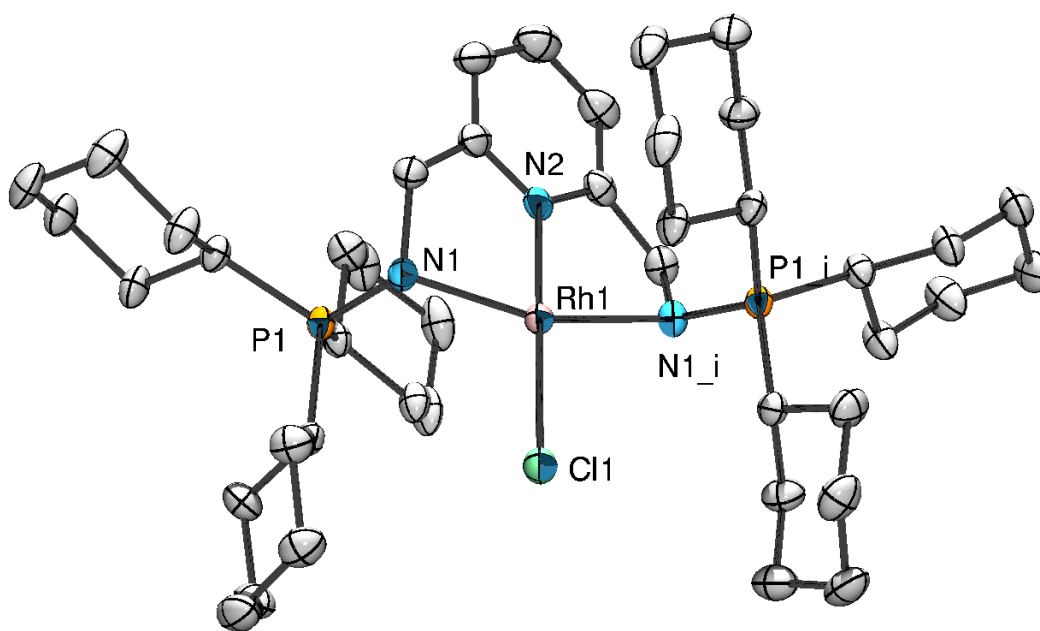


Figure 14 - ORTEP de $[L^{Cy}RhCl]$ – Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : N1-P1 1,607(2), Rh1-N1 2,131(2), Rh1-N2 1,919(4), Rh1-Cl1 2,372(1) ; N1-Rh1-N2 80,04(7), N1-Rh1-N1_i 160,1(1), N2-Rh1-Cl1 180,0.

Cette structure fait effectivement apparaître la formation d'un complexe symétrique, même d'un point de vue cristallographique puisque qu'un axe C_2 est présent dans la molécule colinéaire à la direction N2-Rh1-Cl1. La liaison iminophosphorane a une longueur de 1,607(2) Å typique d'une fonction N=P coordonnée. La sphère de coordination du rhodium met en évidence un léger raccourcissement de la liaison pyridine-métal (1,919(2) Å vs. 2,02 en moyenne) et un allongement de la liaison iminophosphorane-métal (2,131(2) Å vs. 2,05 en moyenne) par rapport aux complexes précédents. Ces déviations pourraient traduire la plus faible affinité du rhodium(I) pour la fonction iminophosphorane.

La coordination en mode pinceur ayant lieu sur un métal d^8 comme le rhodium(I), des essais avec les métaux du groupe X ont été entrepris.

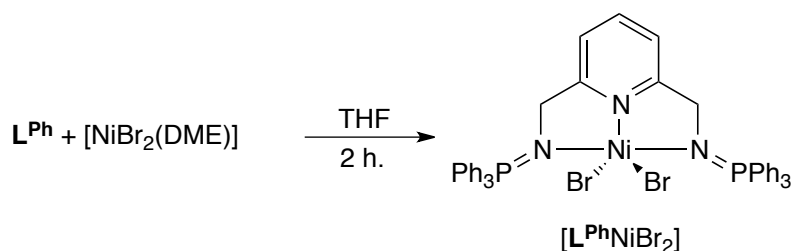


Schéma 97 - Synthèse de $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{NiBr}_2]$.

Lors de la réaction d'un équivalent de L^{Ph} avec le précurseur de nickel $[\text{NiBr}_2(\text{DME})]$, une poudre rouge est obtenue après traitement. Ce complexe présente un spectre difficilement interprétable présentant des déplacements chimiques paramagnétiques en RMN du proton. Dans le cas du phosphore, un pic large à 56,4 ppm est observé.

D'après ces observations, la coordination en géométrie plan carré similaire à $[\text{L}^{\text{Cy}}\text{RhCl}]$ semble peu probable. Une géométrie tétraédrique dissymétrique comme dans $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{CoBr}_2]$ semble plus plausible. Pourtant, lors de l'obtention de cristaux de $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{NiBr}_2]$ et leur analyse par diffraction des rayons X c'est une structure symétrique penta-coordonnée qui est obtenue (Figure 15).

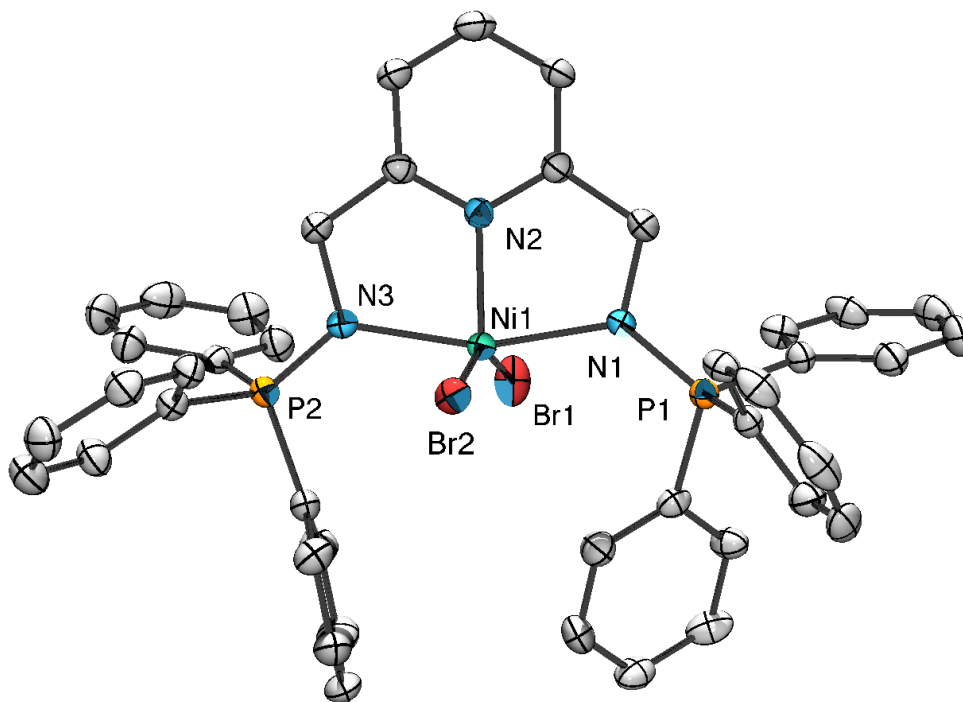


Figure 15 - ORTEP de $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{NiBr}_2]$ – Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : N1-P1 1,592(4), N3-P2 1,596(4), Ni1-N1 2,100(3), Ni1-N3 2,106(4), Ni1-N2 1,964(4), Ni1-Br1 2,4691(7), Ni1-Br2 2,5168(7) ; N1-Ni1-N3 161,7(1), N1-Ni1-N2 81,2(1), N2-Ni1-N3 80,4(1), N1-Ni1-Br1 90,8(1), N1-Ni1-Br2 92,2(1), Br1-Ni1-Br2 159,29(3), N2-Ni1-Br1 106,4(1), N2-Ni1-Br2 102,3(1).

Le ligand adopte une géométrie *méridionale* autour de l'atome de nickel qui se trouve alors lui-même dans une géométrie de bipyramide trigonale déformée. Bien qu'aucun plan de symétrie ne soit présent, les longueurs de liaisons iminophosphoranes et métal-azotes sont similaires pour chaque côté et sont statistiquement indiscernables. Le paramagnétisme du complexe semble mettre en

évidence qu'une telle structure est conservée en solution. Bien que non classique, une telle géométrie n'est pas inusuelle en particulier pour les pinceurs NNN.²⁷⁻³⁰ Pour comparaison, la coordination avec le palladium(II) a été étudiée par la suite.

Lors de la réaction de **L^{Ph}** avec [Pd(COD)Cl₂] dans le dichlorométhane, la RMN *in-situ* du phosphore révèle un singulet fin à 35,1 ppm. Après traitement, une poudre jaune est obtenue avec un rendement de 75%. La RMN du proton dans le dichlorométhane deutéré montre une région aromatique très dense ainsi qu'un doublet (³J_{PH} = 6,0 Hz) à 4,44 ppm légèrement déblindé par rapport au ligand libre (δ_H = 4,22 ppm). L'ensemble de ces éléments est en accord avec la formation du complexe plan carré de palladium(II) possédant un chlorure non coordinant (Schéma 98).

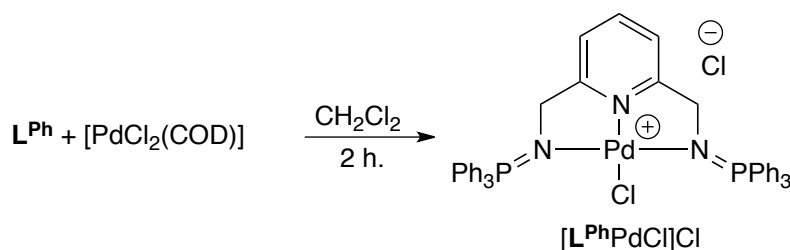


Schéma 98 - Synthèse de [L^{Ph}PdCl]Cl.

Par la suite, afin d'étudier la réactivité de [L^{Ph}PdCl]Cl, des essais de déchloration par des sels d'argent ont été conduits. Lors de l'usage de l'hexafluorophosphate d'argent, un spectre RMN ³¹P{¹H} complexe est obtenu, comportant, entre autres, un triplet étrange à -13,3 ppm possédant une constante de couplage considérable de 940 Hz (le signal caractéristique du contre ion PF₆⁻ est aussi présent : -143,4 (hept, ¹J_{PF} = 705 Hz)).

Ce spectre peut être reproduit lors de la réaction entre AgPF₆ et **L^{Ph}** dans le dichlorométhane. Dans ce cas, un pic à 32,5 ppm typique de la coordination du ligand **L^{Ph}** est obtenu. L'heptuplet caractéristique de PF₆⁻ est aussi présent, enfin un triplet (*J* = 953 Hz) apparaît à -11,6 ppm. Une telle constante de couplage ne peut que résulter d'une interaction directe entre les atomes. Un spectre ¹⁹F révèle la présence de 2 doublets : le premier à -73,4 ppm (¹J_{PF} = 705 Hz) est typique du contre ion PF₆, le second à -81,2 ppm (¹J_{PF} = 953 Hz) permet de confirmer la présence de deux liaisons P-F dans l'espèce formée. Un examen de la littérature permet de mettre en évidence que les ions hexafluorophosphate peuvent être hydrolysés en ion PF₂O₂⁻. Un précédent rapport par l'équipe de P. R. Sharp fait état d'un signal à -13,5 ppm (¹J_{PF} = 960 Hz) en RMN ³¹P et -80,6 ppm pour le ¹⁹F dans un complexe bimétallique de palladium ponté par un ion PF₂O₂⁻.³¹ Des monocristaux n'ayant pas pu être obtenus, une structure de formulation [L^{Ph}₂Ag₂(μ-PF₂O₂)](PF₆) est supposée au vu de ces éléments (Schéma 99).

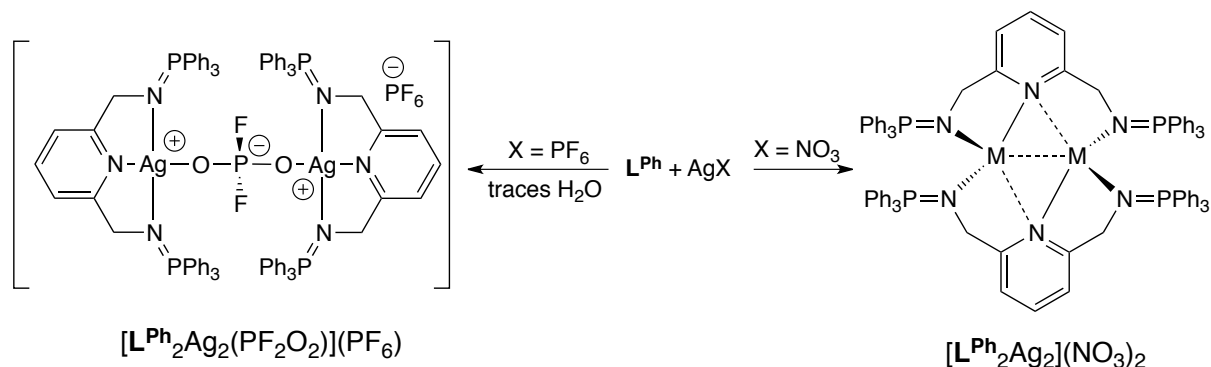


Schéma 99 - Synthèse de complexes d'argent(I)

La formation d'un tel complexe est étrange puisque les manipulations sont réalisées dans une boîte à gants anhydre. Il semble donc que le sel d'argent soit contaminé par des traces d'eau (non visible par RMN), la formation de $[L^{Ph}Ag(\mu-PF_2O_2)]_2(PF_6)$ semblant faciliter l'hydrolyse de l'ion hexafluorophosphate.

À la suite de ce résultat surprenant, la coordination de L^{Ph} a été réalisée avec le nitrate d'argent. Dans ce cas, la RMN $^{31}P\{^1H\}$ *in situ* montre la formation d'un produit unique indiqué par l'apparition d'un singulet à 30,2 ppm (Schéma 99). Le complexe peut être obtenu sous la forme d'une poudre grise. Spectroscopiquement, un complexe pinceur semble être obtenu. Pour autant l'analyse des cristaux obtenus par diffusion d'éther de pétrole à une solution de dichlorométhane met en évidence une structure dimérique présentée à la Figure 16.

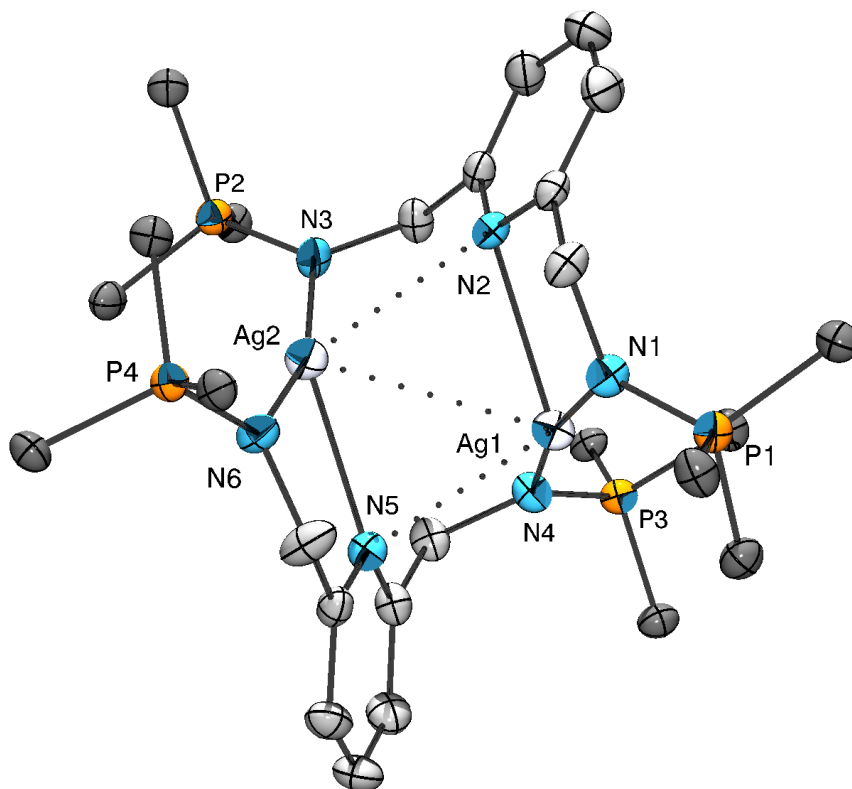


Figure 16 – ORTEP de $[L^{Ph}_2Ag_2](NO_3)_2$ – Deux molécules de dichlorométhane, les deux contre-ions nitrates, les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté, les substituants phényles ont été restreints à leur carbone ipso. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : Ag1-Ag2 3,2002(4), N1-P1 1,586(3), N3-P2 1,602(3), N4-P3 1,591(3), N6-P4 1,588(3), Ag1-N1 2,183(3), Ag1-N4 2,164(3), Ag2-N3 2,180(3), Ag2-N6 2,214(3), Ag1-N2 2,613(3), Ag2-N5 2,514(3) ; N1-Ag1-N4 169,4(1), N3-Ag2-N6 162,6(1), N1-Ag1-N2 73,8(1), N5-Ag2-N6 73,2(1), N2-Ag1-Ag2 56,40(7), N5-Ag2-Ag1 56,34(7).

Cette structure présente un arrangement dimérique original de formulation $[\mathbf{L}^{\text{Ph}}_2\text{Ag}_2](\text{NO}_3)_2$, chacun des deux atomes d'argent présentent une sphère de coordination relativement similaire, à savoir une coordination en mode pseudo-linéaire (N1-Ag1-N4 $169,4(1)^\circ$, N3-Ag1-N6 $162,6(1)^\circ$) par deux fonctions iminophosphoranes de chacun des ligands. Les pyridines viennent ensuite se positionner en pont de ces deux atomes d'argent en se coordonnant plus fortement sur l'un ou l'autre. Enfin, une faible interaction d¹⁰-d¹⁰ semble exister (Ag1-Ag2 $3,2002(4)$ Å, *vide infra*).

En conclusion la chimie de coordination de la famille \mathbf{L}^{R} , et plus particulièrement de \mathbf{L}^{Ph} , est riche et met en évidence différents modes de coordination. La coordination en mode en pinceur semble intervenir systématiquement sur les métaux du début du tableau périodique, les métaux plus tardifs peuvent conduire à des arrangements pinceurs tridentes ou seulement bidentes laissant un bras libre. Enfin un mode de coordination original donnant lieu à la formation d'un dimère a été mis en évidence dans le cas d'un métal ne possédant pas de champ cristallin comme l'argent(I). Grâce à ces différents modes de coordination, la famille \mathbf{L}^{R} semble en mesure de se coordonner sur la plupart des métaux de transitions, justifiant ainsi la stratégie de combiner deux donneurs iminophosphoranes avec une pyridine par l'intermédiaire d'un lien flexible créant ainsi des ligands modulables permettant d'élargir le spectre de coordination.

III. Étude des complexes de cuivre de L^{Ph}

À la suite de l'étude des complexes d'argent(I), la chimie de coordination de L^{Ph} avec le cuivre a été envisagée. Connaissant la labilité des ligands iminophosphoranes sur les métaux riches en électron, le cuivre, en particulier dans son degré d'oxydation (I) ne semble pas être un bon candidat pour la coordination à des ligands iminophosphoranes. En effet, dans la littérature il n'existe que peu d'exemple de tels complexes (Schéma 100). La plupart des exemples connus se concentrent par ailleurs sur des ligands anioniques où la fonction iminophosphorane n'interagit que de façon mineure avec le cuivre comme dans l'exemple de D. Stalke où un complexe *ortho*-lithié iminophosphorane réagit avec le bromure de cuivre(I) pour donner un dimère où les atomes de cuivre sont liés au carbone anionique, les fonctions iminophosphoranes ne servant qu'à stabiliser la structure dimérique (Schéma 100).³² Le groupe de P. Hofmann a aussi utilisé un ligand bis-iminophosphoranamide à très faible angle de morsure pour stabiliser un complexe de cuivre(I)-éthylène qui s'avère être un excellent précurseur pour la formation de carbène de cuivre (Schéma 100).^{33,34} Par la suite, le cuivre n'a pas échappé aux études autour du ligand bis(iminophosphoranyl)méthane et le groupe de P. W. Roesky a synthétisé en 2006 le complexe de cuivre(I) du ligand monoanionique.³⁵ En utilisant le même ligand non déprotoné, l'équipe de R. G. Cavell a mis en évidence le premier complexe de cuivre(I)-iminophosphorane portant un ligand neutre (Schéma 100).³⁶ Bien qu'il existe un exemple³⁷ de formation *in-situ*, ce complexe restait le seul exemple caractérisé à l'état solide d'un tel complexe.

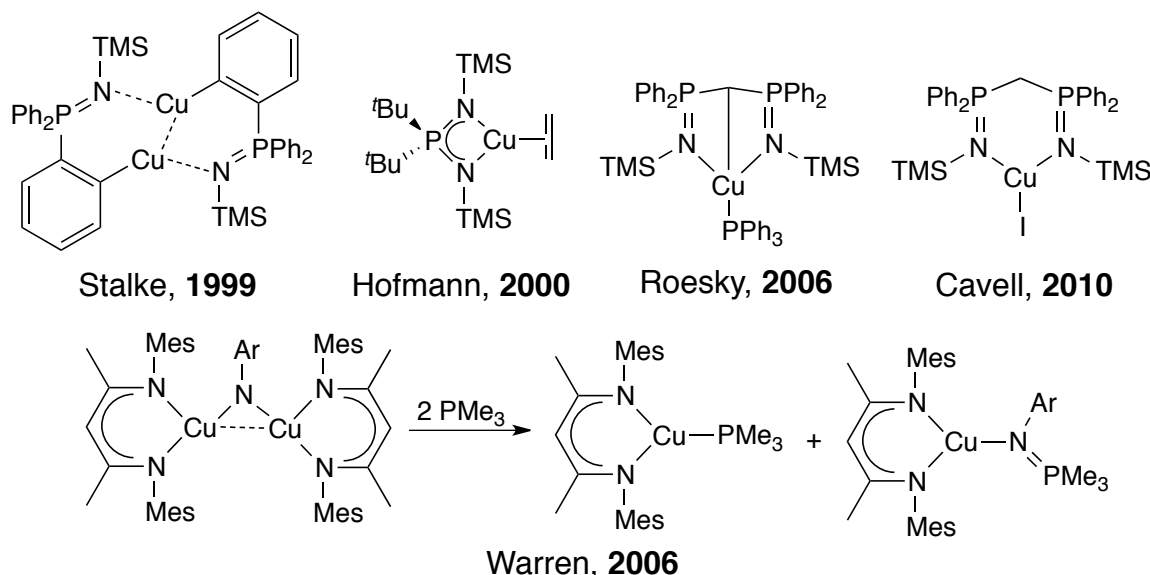


Schéma 100 - Exemples de complexes iminophosphorane de cuivre(I)

Enfin, il existe peu d'exemple de formation d'une liaison iminophosphorane dans la sphère de coordination d'un complexe de cuivre(I), comme l'a mis en évidence T. H. Warren.³⁸ Dans cet exemple, un dimère de cuivre(I)-nitrène réagit avec la triméthylphosphine pour former un complexe iminophosphorane, sans doute par l'intermédiaire d'un complexe nitrène terminal (Schéma 100).

De manière similaire, le cuivre a été peu étudié avec des ligands pinceurs. En effet le cuivre(I), possédant l'ensemble de ses orbitales d pleines, conduit majoritairement à des interactions d'ordre stérique et donc souvent à la formation de structure oligomérique imprévisible et/ou en équilibre entre plusieurs formes. En ce sens, l'apport de la coordination en mode pinceur est mis à mal et rend l'étude de tels complexes difficile.

Par exemple, le groupe de F. Conan a mis en évidence que le ligand bis(imino)pyridine substitué par des diisopropylphényles (dipp) conduit lors de sa réaction avec le bromure de cuivre(I) à un complexe à valence mixte dans lequel le ligand s'arrange en mode pinceur autour d'un fragment $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2$. L'atome de brome apical servant alors de ligand à un dimère $\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Br}_2$ (Schéma 101).³⁹ Cet exemple met en évidence la dismutation et/ou l'oxydation facile des ions cuivreux. Par la suite, le groupe de K. G. Caulton a étudié d'un point de vue expérimental et théorique, les complexes de cuivre(I) de différents ligands NNN.⁴⁰ Dans le cas du dérivé diméthylamine, la réaction conduit à la formation d'un complexe homoleptique 2:1 cationique et d'un anion CuCl_2^- (Schéma 101). L'étude théorique associée montre que la coordination en géométrie plan carré d'un pinceur de cuivre(I) est hautement défavorisée face à la formation de complexe tri-coordonné ou tétraédrique.

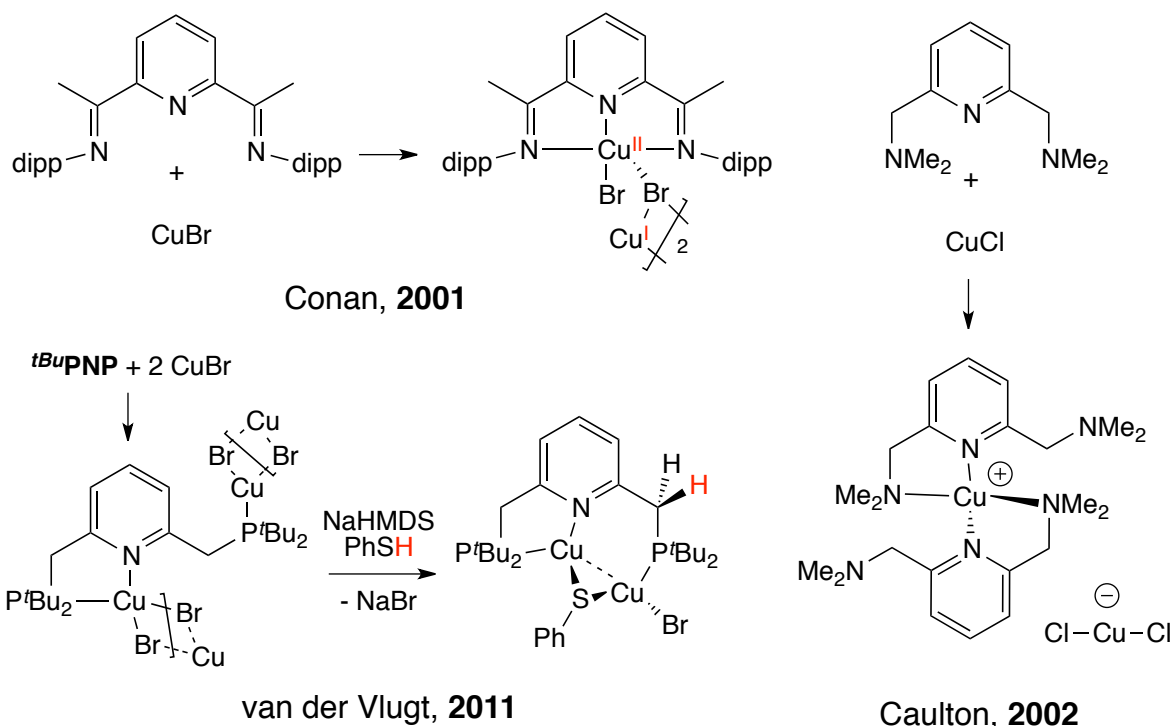


Schéma 101 - Formation de complexe non classique de cuivre avec des ligands pinceurs

Plus récemment le groupe de J. I. van der Vlugt s'est penché sur la coordination du ligand $t\text{BuPNP}$, lors de la réaction de celui-ci avec 2 équivalents de bromure de cuivre(I), une chaîne polymérique est formée à l'état solide (Schéma 101).⁴¹ La pyridine centrale et l'un des bras phosphine se coordinent sur un fragment $\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Br}_2$. Le second atome de cuivre se lie au bras libre d'un autre équivalent de ligand, créant ainsi le polymère de coordination infini. Ce ligand possédant des propriétés de coopération métal-ligand, cette équipe a pu ensuite isoler un complexe original dinucléaire de cuivre(I) ponté par un thiolate lors de la réaction de l'édifice polymérique avec une base forte et le thiophénol.

L'ensemble de ces exemples montre le caractère imprévisible de la chimie de coordination du cuivre(I) avec les ligands pinceurs. Par ailleurs la richesse électronique et le diamagnétisme de ce métal fournissent une occasion d'étudier et de quantifier un éventuel comportement hémilabile du ligand L^{Ph} et par extension des ligands iminophosphoranes neutres vis-à-vis des métaux riches en électron.

1. Synthèse d'un complexe hémilabile de bromure de cuivre(I)

Tout d'abord la réaction entre le précurseur $[CuBr(PPh_3)_3]$ et le ligand L^{Ph} a été réalisée dans le THF, la solution prend rapidement une coloration jaune, une analyse RMN $^{31}P\{^1H\}$ *in situ* révèle la formation d'un complexe caractérisé par un signal légèrement élargi à 16,5 ppm ainsi qu'un pic à -5,5 ppm caractéristique de la triphénylphosphine libre. L'absence de signal vers 5 ppm met par ailleurs en évidence que l'ensemble du ligand a réagi. L^{Ph} est donc en mesure de déplacer trois ligands relativement forts comme la triphénylphosphine pour former un complexe apparemment symétrique à température ambiante. Par la suite, la purification de ce complexe est ardue car la triphénylphosphine restante est difficile à retirer par des lavages à l'éther diéthylique et conduit donc à des mauvais rendements de l'ordre de 40 % (Schéma 102).

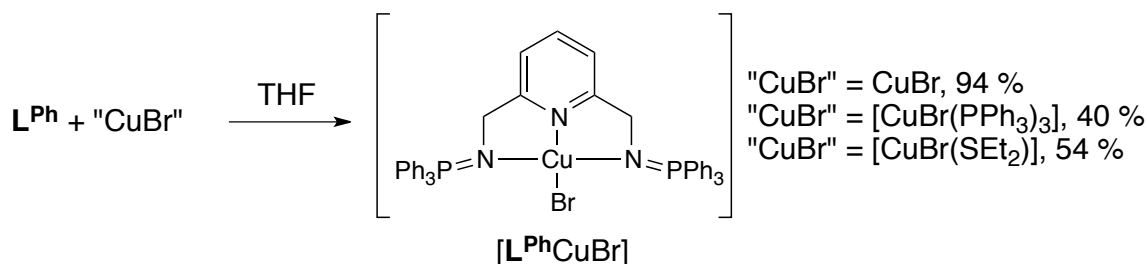


Schéma 102 - Synthèse d'un complexe de cuivre(I) à partir de différents précurseurs

Afin d'augmenter les rendements et de faciliter la purification, d'autres précurseurs de bromure de cuivre(I) ont été essayés ($CuBr$ et $[CuBr(SEt_2)]$). Ces deux composés fournissent le même complexe $[L^{Ph}CuBr]$. Le précurseur soufré ne donne pas de bon rendement mais lors de l'emploi de $CuBr$, bien que la réaction soit beaucoup plus lente et puisse nécessiter un chauffage, un bien meilleur rendement de 94 % est obtenu. Les données spectroscopiques pour le complexe $[L^{Ph}CuBr]$ mettent en évidence une structure de symétrie apparente C_{2v} en solution ($\delta_H = 4,24$ ppm (d, $^3J_{PH} = 11,5$ Hz) ; $\delta_P = 16,5$ ppm). Par la suite des cristaux ont pu être obtenus par évaporation lente d'une solution dans le benzène. La structure à l'état solide révèle une structure dissymétrique similaire à celle obtenue pour le complexe $[L^{Ph}CoBr_2]$ (Figure 17).

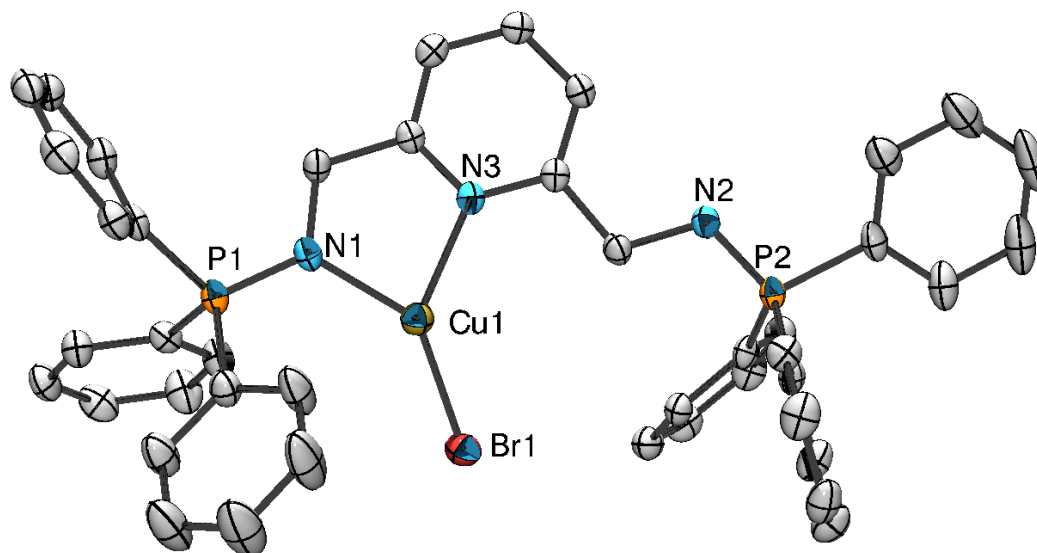


Figure 17 - ORTEP de $[L^{Ph}CuBr]$ – Les atomes d'hydrogènes et une molécule de benzène ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : N1-P1 1,588(3), N2-P2 1,565(3), N1-Cu1 2,002(3), N3-Cu1 2,050(3), Cu1-Br1 2,2546(6) ; N1-Cu1-N3 82,7(1), N1-Cu1-Br1 141,17(8), N3-Cu1-Br1 135,37(8).

Cette structure met en évidence une géométrie trigonale plane autour de l'atome de cuivre : celui-ci se trouve presque contenu dans le plan engendré par la pyridine (0,25 Å hors de ce plan), la liaison Cu1-Br1 se trouvant par ailleurs presque coplanaire à la liaison iminophosphorane N1-P1 (déviation de 8,7°). Les deux liaisons iminophosphoranes sont légèrement différentes et on observe encore un allongement sous l'effet de la coordination (N1-P1 1,588(3) Å vs. N2-P2 1,565(3) Å). Toutefois celui-ci est nettement moins prononcé que dans $[L^{Ph}CoBr_2]$ et $[L^{Ph}CrCl_3]$, pouvant ainsi témoigner d'une interaction moins forte entre le fragment métallique et le ligand comme pressenti. Par ailleurs le bras iminophosphorane libre ne semble pas être en interaction avec d'autres molécules dans l'empilement cristallin et ne permet donc pas d'expliquer cette structure dissymétrique en désaccord avec les données spectroscopiques en solution.

Afin de pouvoir totalement exclure la présence d'effets insidieux stabilisants cette forme dissymétrique dans l'empilement cristallin, le complexe $[L^{Ph}CuBr]$ a été précipité rapidement avec un autre système de solvant (THF/pentane) que celui utilisé pour sa cristallisation (benzène). La poudre amorphe résultante a été soumise à une expérience de RMN du phosphore à l'angle magique en phase solide. Le résultat de la mesure est présenté à la Figure 18. Celui-ci met en évidence la présence de deux pics distincts à 8,0 ppm et 22,7 ppm d'intensités similaires. Ces deux valeurs sont en bon accord avec celles obtenues d'un côté pour le ligand libre ($\delta_P = 9,9$ ppm dans le dichlorométhane et $\delta_P = 5,8$ ppm dans le THF) ; de l'autre pour les complexes diamagnétiques de L^{Ph} susmentionnés ($\delta_P = 30,2$ ppm pour $[L^{Ph}_2Ag_2](NO_3)_2$ par exemple). Ce spectre permet de confirmer la nature dissymétrique du complexe $[L^{Ph}CuBr]$ à l'état solide telle que décrite par la diffraction des rayons X.

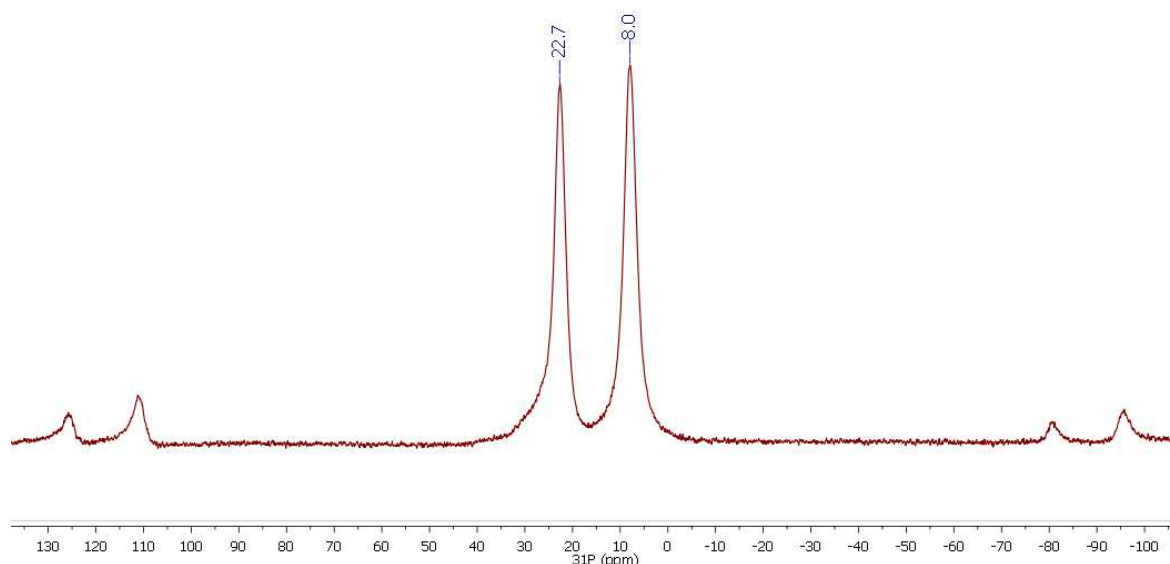


Figure 18 - Spectre RMN ^{31}P de $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{CuBr}]$ à l'état solide en rotation (15 kHz) à l'angle magique.

Le déplacement chimique en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en solution obtenu pour $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{CuBr}]$ de 16,5 ppm s'avère par ailleurs être proche de la demi somme des déplacements chimiques obtenues par la RMN ^{31}P à l'état solide. L'ensemble de ces résultats suggère fortement l'existence d'un phénomène dynamique en solution d'échange du cuivre entre les deux bras du ligand (Schéma 103).

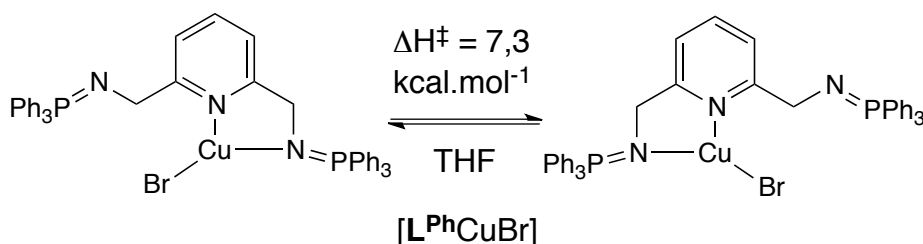


Schéma 103 - Dynamique en solution de $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{CuBr}]$

Afin de mettre en évidence un tel phénomène, une étude RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en température variable a été menée dans le THF, les résultats de celle-ci sont présentés à la Figure 19. Entre 20°C et -30°C, le singulet à 16,5 ppm caractéristique de $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{CuBr}]$ évolue peu. A partir de -40°C une décoalescence de celui-ci est clairement visible. Celle-ci se poursuit jusqu'à -90°C résultant en un aplatissement presque complet du spectre. Après cette température, deux pics encore très élargis apparaissent à 9,5 ppm et 24,4 ppm. Ces valeurs sont en parfait accord avec celle mesurées par RMN à l'état solide. À cause des limitations techniques du spectromètre, cette étude ne peut pas être poursuivie après -95°C mais la décoalescence bien que non totale est tout à fait claire à cette température. À partir de ces données, les largeurs à mi-hauteur des pics peuvent être déterminées et permettent la détermination de la vitesse d'échange k à chaque température suivant la formule de Takeda and Stejskal :⁴²

$$k = \frac{\pi \delta \nu^2 (W^* - W_0) \sqrt{1 + 2 \left(\frac{W^*}{\delta \nu} \right)^2 - \left(\frac{W^*}{\delta \nu} \right)^4}}{2(W^{*2} - W_0^2)}$$

où : - W^* représente la largeur à mi-hauteur
 - W_0 représente la largeur à mi-hauteur à échange infini (température ambiante)
 - $\delta \nu$ la séparation en Hz des pics finaux

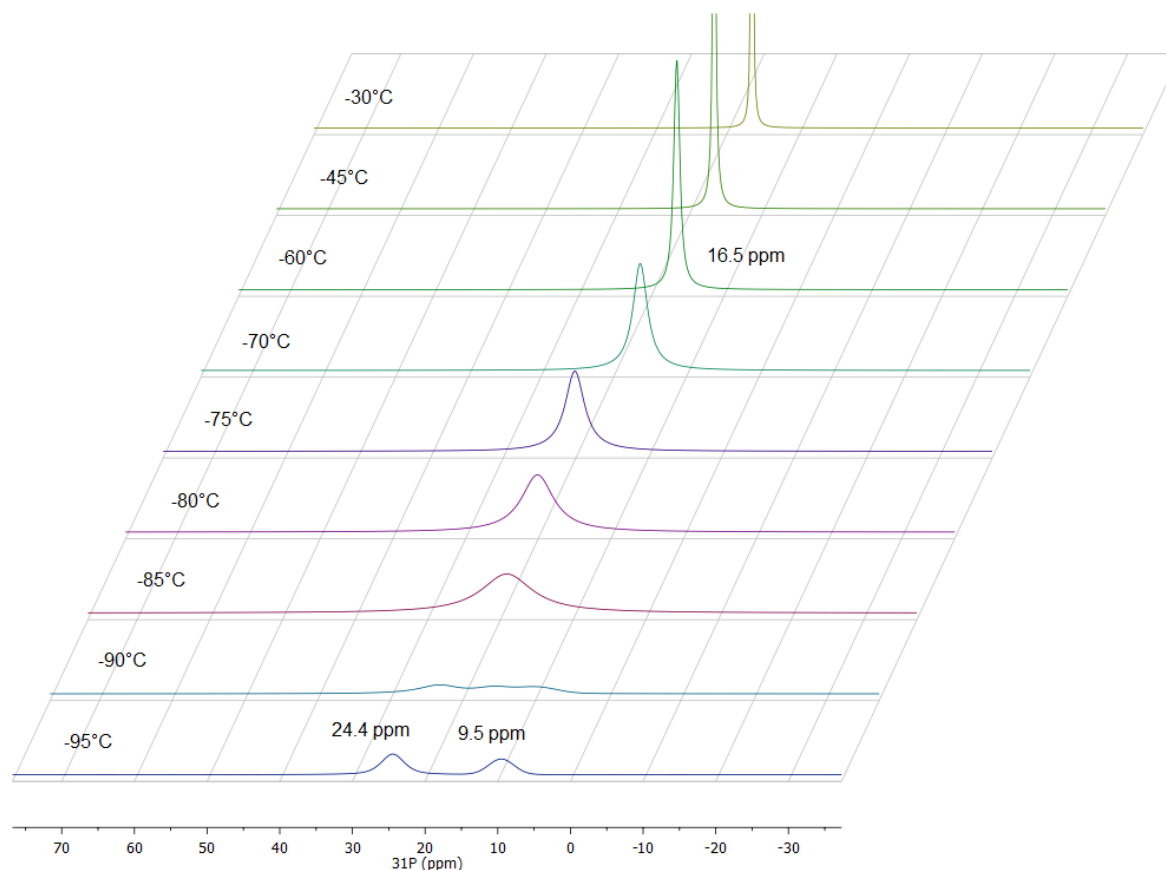


Figure 19 - RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{CuBr}]$ à température variable dans le THF

Ces vitesses d'échanges permettent par la suite de remonter aux paramètres thermodynamiques de l'échange par l'intermédiaire de l'équation d'Eyring-Polanyi :^{43,44}

$$\ln(k/T) = -\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} + \ln(k_B/h)$$

où : - R représente la constante des gaz parfaits

- k_B la constante de Boltzmann

- h la constante de Planck

Le tracé de $\ln(k/T) = f(1/T)$ (Figure 20) permet donc de déterminer l'enthalpie d'activation ΔH^\ddagger et l'entropie d'activation ΔS^\ddagger de l'échange.

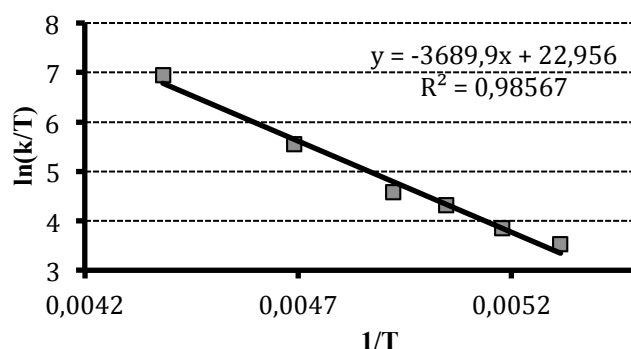


Figure 20 - Régression linéaire d'Eyring pour l'échange dans $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{CuBr}]$

Dans le cas de $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{CuBr}]$ on obtient $\Delta G^\ddagger = 7.3(1) \text{ kcal.mol}^{-1} + T \cdot 1,6 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. On voit donc que le phénomène est principalement enthalpique, la faible valeur de l'entropie d'activation confirmant la nature intramoléculaire de l'échange et une faible réorganisation du complexe dans l'état

de transition compréhensible par la symétrie du processus. Enfin le signe négatif de cette dernière suggère un mécanisme associatif. Pour autant la valeur étant faible il est difficile de conclure sur cette seule base.

Afin de confirmer l'existence d'un mécanisme associatif et la nature exacte de celui-ci des calculs DFT ont été entrepris. Pour ce faire la fonctionnelle ω -B97XD⁴⁵ a été choisie, celle-ci présente une correction des effets de dispersion qui peuvent avoir un rôle important dans un phénomène tel que celui-ci où l'un des bras se retrouve détaché et éloigné du métal comme indiqué par la structure cristallographique de $[L^{Ph}CuBr]$. Afin de correctement décrire l'atome de cuivre, la base Def2-TZVP⁴⁶ a été utilisée, les atomes impliqués dans les liaisons de coordination (N,P et Br) ont été décrits par des bases 6-311+G**. Enfin les atomes de carbones et d'hydrogènes ont été décrits par des bases 6-31G*. Les effets de solvation ont été modélisés par la méthode PCM⁴⁷ (« *Polarizable Continuum Model* ») dans le THF ($\epsilon_r = 7.4257$), les enthalpies libres corrigées ΔG_{PCM} ont été calculées en utilisant la formule proposée par le groupe de F. Maseras.⁴⁸

Afin de pouvoir totalement exclure un mécanisme dissociatif (*i.e.* par l'intermédiaire d'un état de transition possédant les deux bras iminophosphoranes non coordonnés) celui-ci a été calculé. A partir de la structure optimisée du complexe $[L^{Ph}CuBr]$, notée **I** (Schéma 104), un bras du ligand peut effectuer une rotation pour donner, non pas un état de transition, mais la structure optimisée **II** se situant à 9,7 kcal.mol⁻¹ au dessus de **I** et d'autant plus (11,6 kcal.mol⁻¹) si un continuum de solvation est employé.

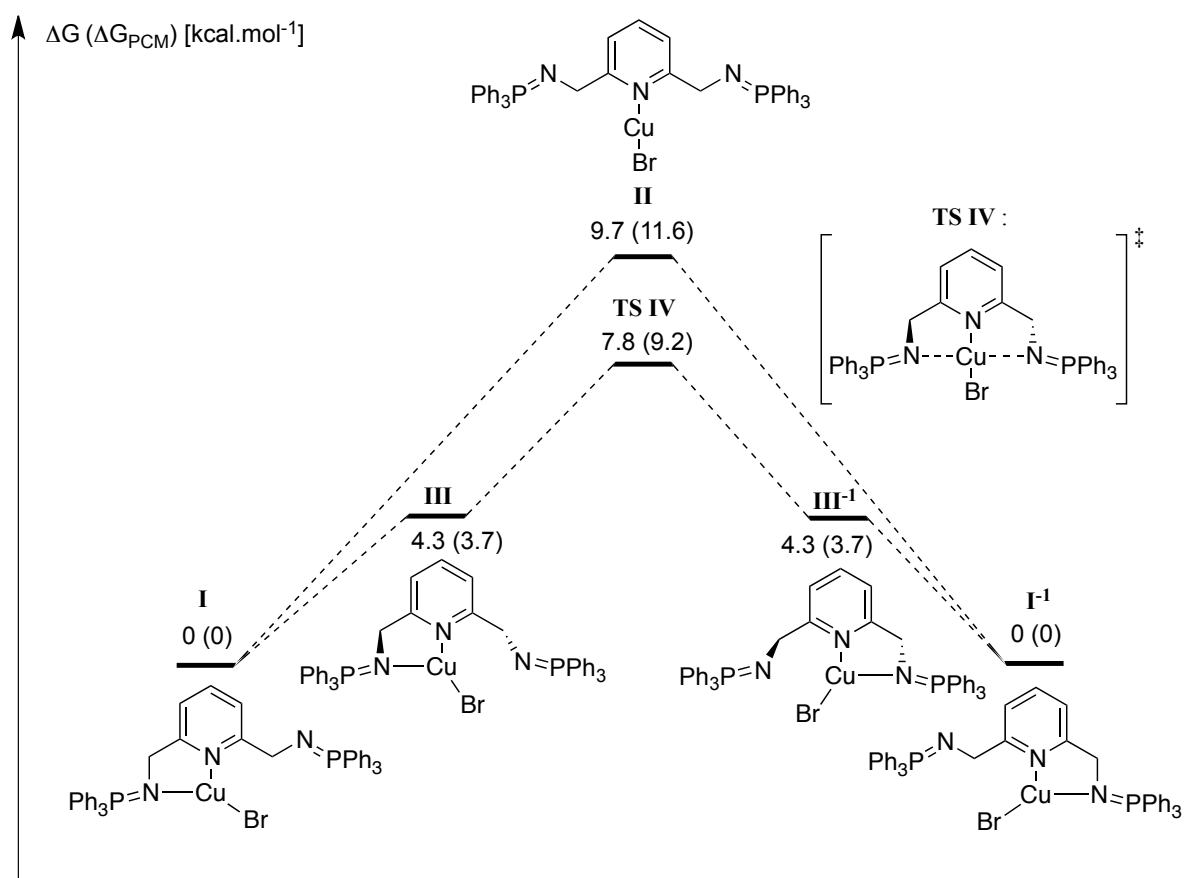


Schéma 104 - Profils énergétiques calculés pour le processus d'échange dans $[L^{Ph}CuBr]$

Aucun état de transition n'a pu être localisé pour la transformation de **I** vers **II** mais l'on peut supposer qu'il se trouve proche de **II** en énergie. Malgré les incertitudes liées à la DFT, ce mécanisme est trop haut en énergie pour corrélérer avec la valeur expérimentale de 7,3(1) kcal.mol⁻¹.

Un mécanisme de type associatif a donc été envisagé, à partir de la structure optimisée **I**, la surface d'énergie a été explorée. Celle-ci s'est avérée extrêmement plate, pourtant en réduisant graduellement la distance entre le cuivre et l'azote non coordonné, un premier état stable **III** (Schéma 104) peut être localisé et optimisé. Dans celui-ci le bras du ligand libre commence à se retourner vers le cuivre, afin de minimiser la gêne stérique, le bras coordonné commence à s'en éloigner dans le sens inverse (Figure 21).

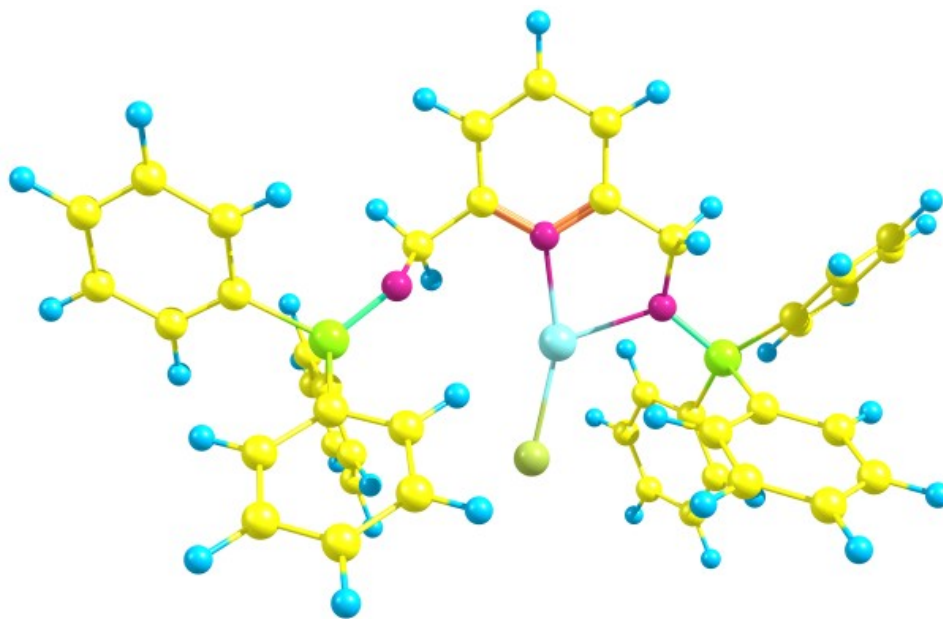


Figure 21 - Structure optimisée de **III**

La distance entre l'azote libre et le cuivre reste de 3,35 Å (contre 2,16 Å pour le bras coordonné), cette structure constitue un intermédiaire stable dans le retournement du bras libre suivant la rotation autour de lien benzylique.

En poursuivant la réduction de la distance entre l'azote libre et le cuivre, l'état de transition **TS IV** est localisé. Celui-ci présente une structure proche de **III**, à savoir un écart des bras iminophosphoranes par rapport au plan de la pyridine. L'observation de la fréquence imaginaire de **TS IV** montre principalement le transfert du fragment CuBr entre les deux bras du ligand, par l'intermédiaire d'un complexe activé pseudo plan carré (Figure 22).

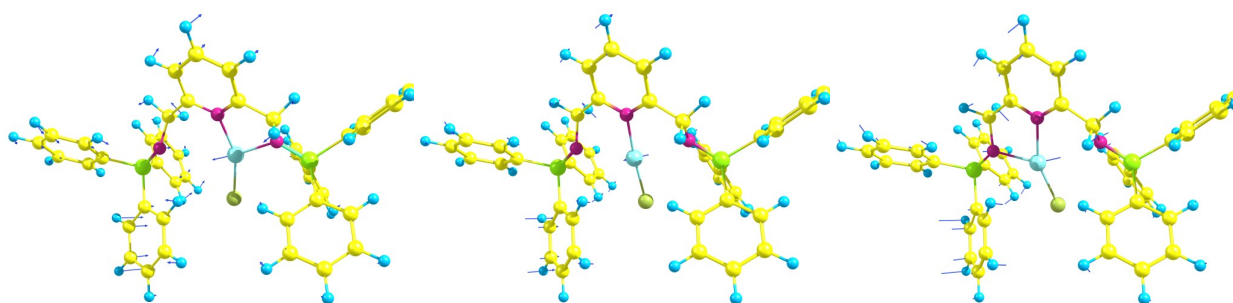


Figure 22 - Représentation de la fréquence imaginaire de **TS IV**

Pour autant l'intermédiaire plan carré est seulement un état transition et donc par définition inobservable, le mécanisme ne peut donc pas être qualifié d'associatif. Dans la classification établie par A. E. Merbach on parlera de pur mécanisme d'échange I (pour « Interchange »).⁴⁹⁻⁵¹ En effet, la symétrie du ligand et du profil énergétique implique que le volume d'activation ΔV^\ddagger soit nul ou presque. L'activation du mécanisme n'est ni associative (I_a), ni dissociative (I_d) et en ce sens, la vitesse d'échange dans $[L^{Ph}CuBr]$ devrait être indépendante de la pression appliquée $((\partial \ln k / \partial P)_T = -\Delta V^\ddagger / RT)$.⁵⁰

Enfin **TS IV** se situe à 7,8 kcal.mol⁻¹ au dessus de $[L^{Ph}CuBr]$ (9,2 kcal.mol⁻¹ lors de l'application d'un continuum de solvation), ces valeurs sont en très bon accord avec la valeur expérimentale de 7,3(1) kcal.mol⁻¹. Confirmant ainsi la validité d'un tel mécanisme mais aussi la méthode de calcul employée.

En conclusion, le fragment CuBr présente une grande labilité dans le complexe $[L^{Ph}CuBr]$ caractérisé par une barrière d'activation de 7,3(1) kcal.mol⁻¹ en solution, pour autant un tel complexe est stable en présence d'un excès d'un autre ligand coordinant comme l'acétonitrile ou la triphénylphosphine mettant en exergue sa robustesse malgré sa labilité interne. Ces résultats sont à mettre en parallèle avec ceux du groupe de M. Tamm en 2007.⁵² Dans cet exemple un ligand pinceur NNN pyridine-bis-guanidine présente un comportement totalement similaire à L^{Ph} lors de sa coordination au bromure de cuivre(I) (Schéma 105). L'échange entre les deux bras du ligand se faisant dans ce cas avec une barrière d'activation estimée à 8 kcal.mol⁻¹. Lors de l'usage de chlorure de cuivre(I), un intermédiaire présentant des propriétés d'hémilabilité peut être caractérisé mais conduit rapidement à la formation d'un complexe de cuivre(II) et d'un anion $CuCl_2^-$ ainsi que de la précipitation de cuivre(0).

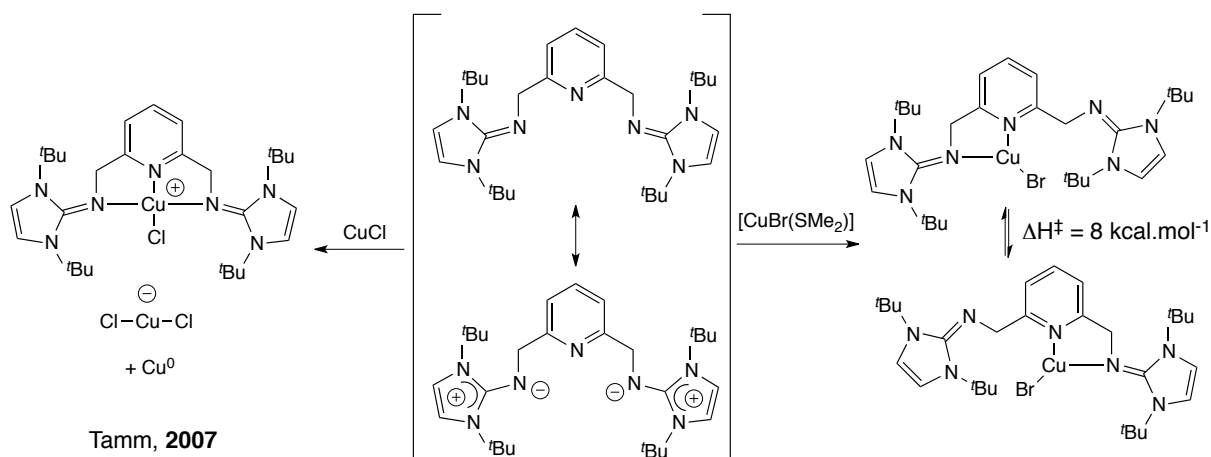
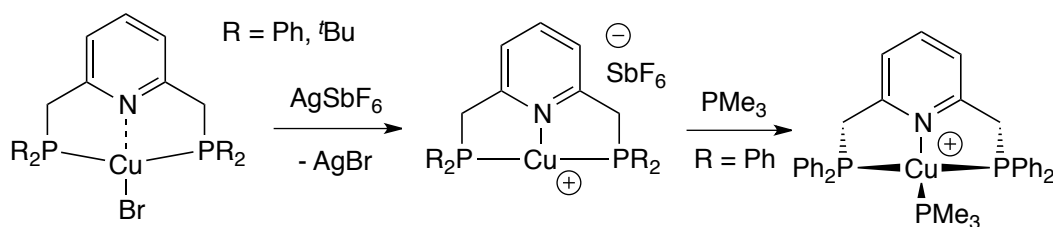


Schéma 105 - Synthèse d'un complexe hémilabile de cuivre(I) analogue

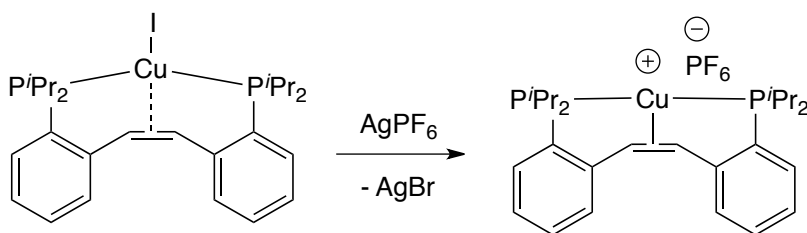
Dans le cas de L^{Ph} , les essais préliminaires de coordination avec le chlorure de cuivre(I) n'ont jamais révélé de dégradation et conduisent à la formation d'un complexe $[L^{Ph}CuCl]$ en tout point analogue à $[L^{Ph}CuBr]$. Cela pourrait mettre en évidence une meilleure adaptabilité de L^{Ph} par rapport à ce ligand. Enfin, il existe une forte similarité d'un point de vue électronique entre le ligand développé par le groupe de M. Tamm et la famille de ligand L^R . En effet la présence du groupe imidazole permet de largement stabiliser les charges partielles de l'imine et de conduire à une écriture à séparation de charge qui n'est pas sans rappeler l'écriture zwitterionique d'une fonction iminophosphorane.

2. Synthèse de complexes cationiques de cuivre(I)

En dehors de l'exemple de M. Tamm, l'hémilabilité de L^{Ph} dans le complexe $[L^{Ph}CuBr]$ est aussi à mettre en regard avec les résultats du groupe de J. I. van der Vlugt avec les analogues phosphines de L^{Ph} (^{Ph}PNP et ^{tBu}PNP). En effet, en plus des complexes polymériques et bi-nucléaires présentés au Schéma 101, cette équipe a pu isoler des complexes 1:1 en changeant la stœchiométrie et les conditions expérimentales (Schéma 106).⁵³ Dans le cas de l'adduit avec le bromure de cuivre(I), la structure à l'état solide par diffraction des rayons X révèle la coordination des deux bras phosphines sur le cuivre, la pyridine se trouvant alors déviée du plan engendré par les deux atomes de phosphore, le cuivre et le brome. L'azote étant alors à 2,89 Å du métal. C'est donc la pyridine qui est hémilabile dans les complexes de bromure de cuivre(I) des ligands ^{Ph}PNP et ^{tBu}PNP . Cette hémilabilité a aussi été mise en évidence par des calculs DFT qui montrent la présence d'une orbitale anti-liante N-Cu dans la HOMO du complexe et d'une interaction liante azote-cuivre dans sa LUMO.⁵³



van der Vlugt, 2008



Iluc, 2014

Schéma 106 - Synthèse de complexes de cuivre(I) en T

Cette équipe a aussi montré que lors du retrait du bromure par un sel d'argent, un complexe rare de cuivre en forme de T a pu être isolé et caractérisé par diffraction des rayons X (Schéma 106). Ce complexe s'avère pouvoir réagir avec des nucléophiles comme le *tert*-butylisonitrile ou la triméthylphosphine pour conduire à la formation de complexes pinceurs tétra-coordinés. L'arrangement *méridional* est mis à mal par la coordination d'un quatrième ligand et conduit dans le cas de triméthylphosphine à une structure pseudo-tétraédrique. Cela s'explique bien au regard des calculs DFT entrepris par le groupe de K. G. Caulton qui mettent en évidence la très forte stabilité d'une géométrie tétraédrique par rapport à une géométrie plan-carré pour le cuivre(I).⁴⁰ Plus récemment, V. M. Iluc a mis en évidence qu'un comportement similaire pouvait être observé dans des complexes « pinceurs » originaux comportant une oléfine centrale. Cette dernière possède un comportement hémilabile avec la plupart des halogénures métallique et tend à se coordonner lors de la déhalogénéation, c'est en particulier le cas pour l'iodure de cuivre (Schéma 106).⁵⁴

Afin d'étudier si le retrait du brome dans le complexe $[\mathbf{L}^{\text{Ph}}\text{CuBr}]$ peut conduire à la suppression du comportement hémilabile et la formation d'un complexe en T, il a été mis à réagir avec l'hexafluorophosphate d'argent (Schéma 107). Après l'addition du sel d'argent, un précipité de bromure d'argent est rapidement formé, puis après quelques minutes, un précipité jaune. La RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de celui-ci dans le CD_3CN révèle un signal fin à 30,8 ppm, déplacement chimique dans la zone classique pour un ligand $\text{N}=\text{PPh}_3$ coordonné, laissant donc sous-entendre la perte du caractère hémilabile ; ainsi que la présence d'un anion hexafluorophosphate caractérisé par un heptuplet à -142,2 ppm ($^1J_{\text{PF}} = 706$ Hz). La RMN ^1H et ^{13}C ainsi que l'analyse élémentaire suggère une géométrie C_{2v} en solution et une formulation $[\mathbf{L}^{\text{Ph}}\text{Cu}]\text{PF}_6$. Le même complexe peut être obtenu lors de la réaction entre \mathbf{L}^{Ph} et $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ avec un rendement de 85 %.

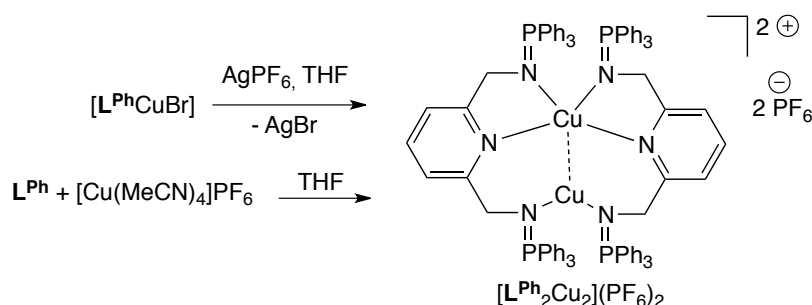


Schéma 107 - Formation d'un complexe dimérique de cuivre(I)

Ces éléments tendent à corroborer une structure en T, pourtant le complexe dimérique $[\mathbf{L}^{\text{Ph}}_2\text{Ag}_2](\text{NO}_3)_2$ présente lui aussi une symétrie apparente C_{2v} en solution, tout en révélant une structure de dimère sans symétrie à l'état solide. Il en est de même dans ce cas, l'analyse par diffraction de rayons X des cristaux obtenus par évaporation d'une solution d'acétonitrile révèle une structure dimérique de formulation $[\mathbf{L}^{\text{Ph}}_2\text{Cu}_2](\text{PF}_6)_2$ (Figure 23).

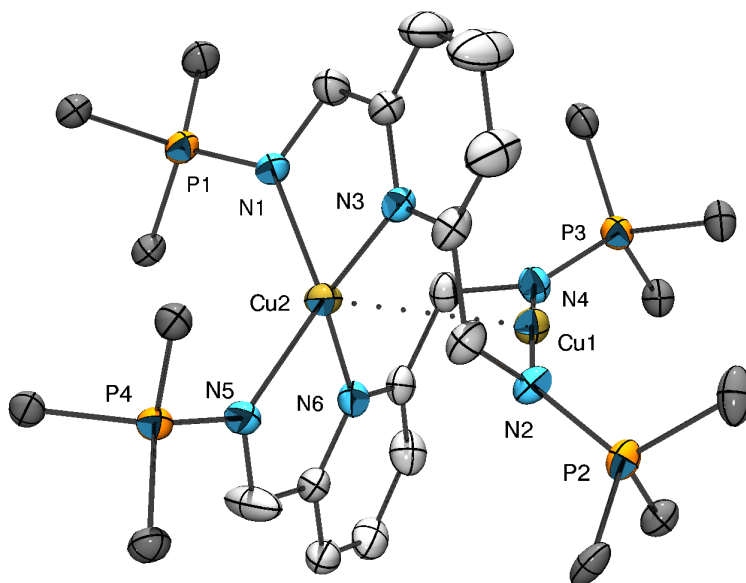


Figure 23 - ORTEP de $[\mathbf{L}^{\text{Ph}}_2\text{Cu}_2](\text{PF}_6)_2$ – Les atomes d'hydrogènes, les deux anions PF_6^- ont été omis pour plus de clarté, les phényles sur les atomes de phosphore ont été réduits à leurs C_{ipso} pour la même raison. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : Cu1-Cu2 2.8863(3), N1-P1 1.594(2), N2-P2 1.597(2), P3-N4 1.587(2), P4-N5 1.582(2), N2-Cu1 1.867(2), N4-Cu1 1.881(2), N1-Cu2 2.131(2), N3-Cu2 2.012(2), N5-Cu2 2.136(2), N6-Cu2 2.011(2); N2-Cu1-N4 174.09(7), N1-Cu2-N3 83.41(6), N5-Cu2-N6 82.58(6), N1-Cu2-N5 129.23(6), N3-Cu2-N6 138,0(1).

Contrairement à la structure du complexe $[\mathbf{L}^{\text{Ph}}_2\text{Ag}_2](\text{NO}_3)_2$ où les sphères de coordination des deux atomes d'argent sont relativement similaires, cette structure met en évidence deux sphères de coordination différentes. Un des atomes de cuivre (Cu1) est dans une géométrie linéaire (N2-Cu1-N4 174.09(7)°) entre deux fonctions iminophosphoranes de chacun des ligands, les liaisons azote-cuivre s'en trouvent fortement réduites (N2-Cu1 1,827(2) Å et N4-Cu1 1,881(2) Å) par rapport à l'ensemble des complexes de \mathbf{L}^{Ph} déjà décrits. Le second atome de cuivre (Cu2) se trouve dans une géométrie tétraédrique déformée par la formation de deux cycles à cinq chaînons sur chacun des ligands (N1-Cu2-N3 83,41(6)° et N5-Cu2-N6 82,58(6)°). Les liaisons iminophosphoranes-cuivre étant largement allongées par rapport à la géométrie linéaire (N1-Cu2 2,131(2) Å et N5-Cu2 2,136(2) Å). Enfin, l'espèce semble stabilisée par la présence d'une faible interaction d¹⁰-d¹⁰ (Cu1-Cu2 2,8863(3)).⁵⁵ Bien qu'une telle interaction soit questionnable d'un point de vue métrique, puisque cette distance tombe largement au dessus de la somme des rayons de van der Waals du cuivre(I) (2,80 Å), elle semble exister d'un point de vue orbitalaire (*vide infra*). Une structure similaire avait été obtenue par le groupe de A. F. Williams avec un ligand pinceur NNN pyridine-imine en 1989.⁵⁶

L'existence d'une telle structure à l'état solide pose tout de même la question de son maintien en solution, en particulier dans des solvants fortement coordinants comme l'acétonitrile. Afin d'évaluer cela, des expériences de RMN ¹H DOSY (« *Diffusion Ordered Spectroscopy* ») ont été menées.

La RMN DOSY⁵⁷ consiste à utiliser une séquence PGSE (« *Pulsed Gradient Spin-Echo* »), l'intensité des pics est alors décrite par l'équation :

$$I \propto \exp [-(\gamma g \delta)^2 D (\Delta - \delta/3)]$$

où :

- γ représente le rapport gyromagnétique du noyau
- g la force du gradient appliqué
- δ et Δ sont des délais fixés par l'utilisateur
- D le coefficient de diffusion

En mesurant plusieurs spectres à différentes valeurs du gradient g , on peut effectuer une régression linéaire et obtenir *in fine* la valeur du coefficient de diffusion de la molécule dont le pic est observé. Cette méthode permet par exemple la séparation spectroscopique de mélanges complexes, elle permet aussi d'estimer le rayon hydrodynamique R_H de la molécule diffusant en s'appuyant sur l'équation de Stokes-Einstein :

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta D}$$

où :

- k_B représente la constante de Boltzmann
- T la température
- η la viscosité dynamique du solvant

On peut alors estimer le rayon hydrodynamique ou même la masse moléculaire de la molécule.⁵⁸ Cette méthode induit de nombreuses approximations et doit être utilisée avec précaution mais permet tout de même de comparer des entités proches entre elles, typiquement des états d'agrégation.

Les spectres de $[\mathbf{L}^{\text{Ph}}_2\text{Cu}_2](\text{PF}_6)_2$ à différents gradients sont présentés à la Figure 24. Remarquablement, les signaux de la région aromatique du complexe diffusent beaucoup plus lentement que les molécules de solvant (acétonitrile et dichlorométhane) et conduisent donc à un coefficient de diffusion plus important lors de la transformation.

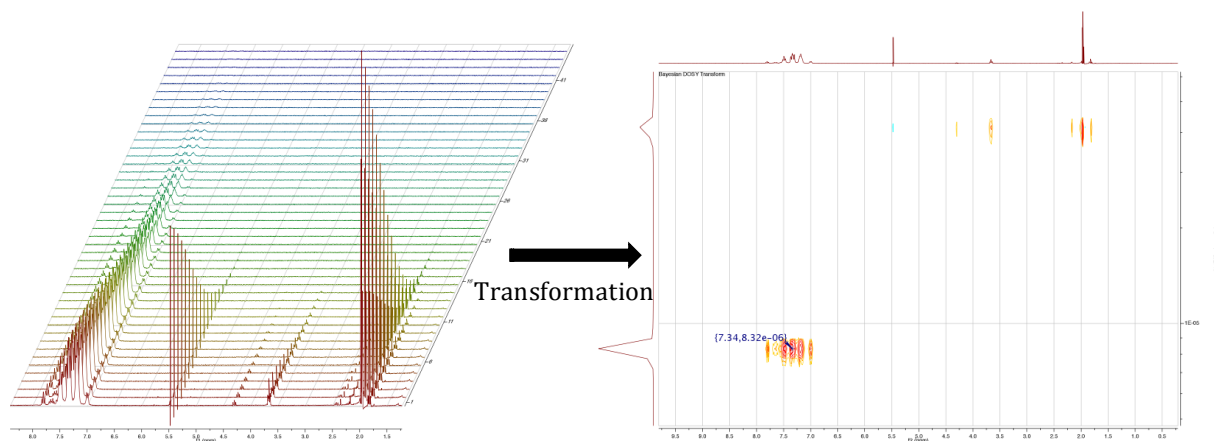


Figure 24 - Application de la RMN ^1H DOSY à $[\text{L}^{\text{Ph}}_2\text{Cu}_2](\text{PF}_6)_2$

En appliquant cette méthode à $[\text{L}^{\text{Ph}}_2\text{Cu}_2](\text{PF}_6)_2$ et $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{CuBr}]$, des rayons hydrodynamiques de 7,6 Å et 6,6 Å sont obtenus respectivement. En approximant les deux complexes à des sphères, de telles valeurs donnent des volumes de 1840 Å³ et 1177 Å³ respectivement. Un facteur 1,6 existe donc entre les deux espèces et semble pointer vers le maintien du dimère en solution dans l'acétonitrile, et *a fortiori* dans des solvants moins coordinants. Par ailleurs ces valeurs peuvent être comparées avec les volumes à l'état solide obtenus à partir de la diffraction des rayons X. Pour $[\text{L}^{\text{Ph}}_2\text{Cu}_2](\text{PF}_6)_2$ un volume de 1975 Å³ est obtenu et corrèle bien avec un volume 1840 Å³ ; dans le cas de $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{CuBr}]$, un volume de 1060 Å³ est obtenu à l'état solide, du même ordre que le volume en solution de 1177 Å³. Ces observations permettent de conclure de manière expérimentale au maintien probable de l'état dimérique en solution.

La symétrie apparente du dimère en solution semble donc résulter d'un phénomène dynamique. En observant attentivement les structures de $[\text{L}^{\text{Ph}}_2\text{Cu}_2](\text{PF}_6)_2$ et de $[\text{L}^{\text{Ph}}_2\text{Ag}_2](\text{NO}_3)_2$, l'hypothèse d'un continuum entre ces structures semble plausible pour expliquer la symétrie en solution. En effet, la rotation autour de la liaison C-N semble simple au regard des résultats obtenus avec $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{CuBr}]$. En induisant une rotation synchrone de ces quatre liaisons, une structure proche de $[\text{L}^{\text{Ph}}_2\text{Ag}_2](\text{NO}_3)_2$ peut être obtenue (Schéma 108). En continuant le retournement, la structure inverse est obtenue.

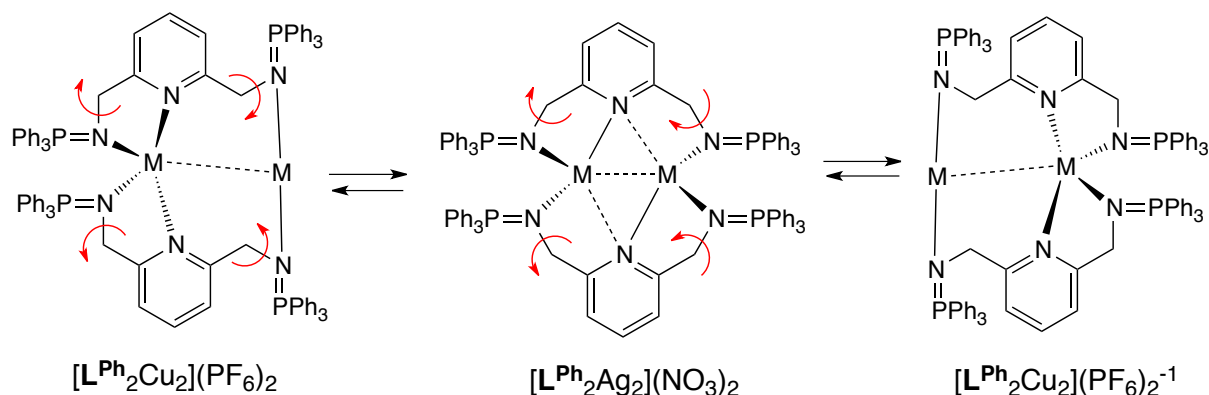


Schéma 108 - Transition entre les deux formes inverses de $[\text{L}^{\text{Ph}}_2\text{Cu}_2](\text{PF}_6)_2$ par l'intermédiaire d'un complexe proche de $[\text{L}^{\text{Ph}}_2\text{Ag}_2](\text{NO}_3)_2$

Une telle dynamique est donc probable pour expliquer les données spectroscopiques en solution. De plus la RMN ^{31}P à l'état solide de $[\text{L}^{\text{Ph}}_2\text{Cu}_2](\text{PF}_6)_2$ révèle un spectre complexe comportant

au moins quatre pics larges dans la région de 30 à 40 ppm, mettant ainsi en évidence la dissymétrie observée par diffraction des rayons X.

Afin d'évaluer la stabilité du dimère par rapport à différents monomères, des calculs DFT ont été conduits en utilisant la même méthode que précédemment (ω B97xD/Def2-TZVP/6-311+G**/6-31G*). Dans un premier temps l'espèce dimérique a été optimisée à partir de sa structure à l'état solide. La structure est globalement conservée, les longueurs des liaisons iminophosphoranes sont particulièrement bien reproduites (Schéma 109). Les longueurs métal-ligand sont quant à elles moins bien simulées.

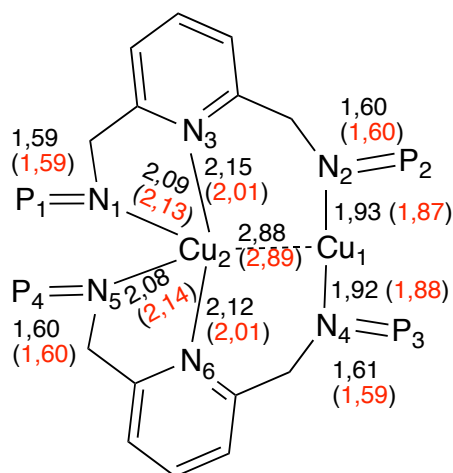


Schéma 109 - Comparaison entre la structure optimisée et la structure à l'état solide (entre parenthèses).

Enfin, la longueur cuivre-cuivre est particulièrement bien reproduite. En observant les orbitales frontières, on remarque particulièrement l'orbitale HOMO-6 qui fait apparaître un recouvrement entre deux groupes d'orbitales principalement centrés sur les deux atomes de cuivre (Figure 25).

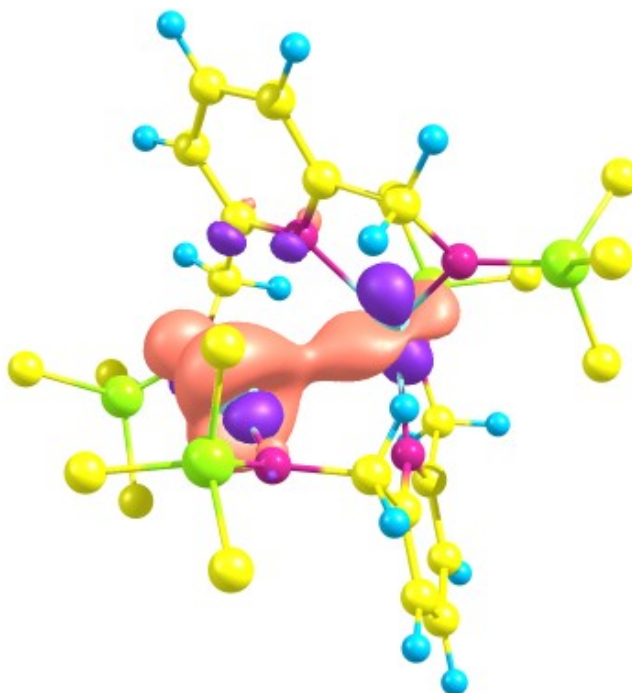


Figure 25 - HOMO-6 du complexe optimisé

Même s'il est difficile de déterminer la symétrie exacte des deux jeux d'orbitales atomiques, la présence d'une telle orbitale liante relativement haute en énergie entre les deux atomes métalliques soutient l'existence d'une interaction d^{10} - d^{10} dans le complexe $[L^{Ph}_2Cu_2](PF_6)_2$ et peut ainsi expliquer sa stabilité en solution. Néanmoins, des analyses par des méthodes NBO et NCI (« Non Covalent Interaction ») devraient permettre de conclure plus formellement quant à la nature de cette interaction.

Par la suite, différentes structures hypothétiques ont été optimisées en phase gazeuse en appliquant une correction de solvation. Dans un premier temps, le cas de deux solvants coordinants (THF et acétonitrile) a été examiné. Les résultats sont regroupés au Schéma 110.

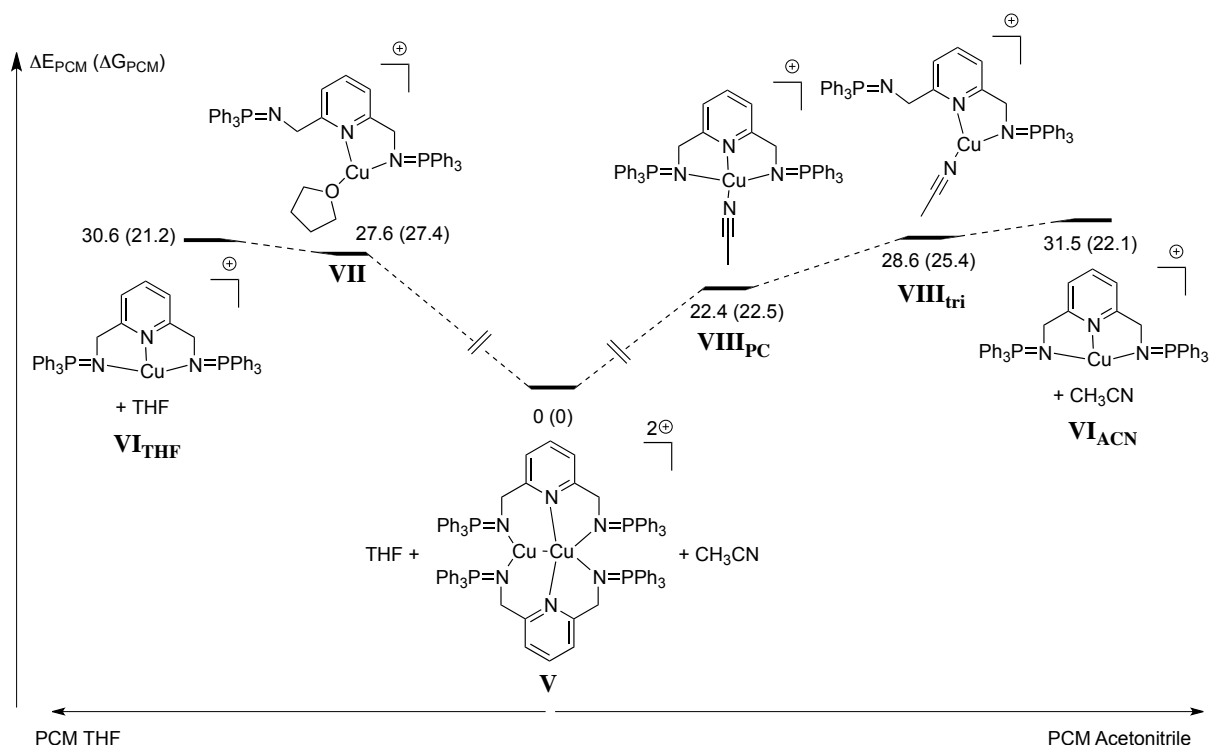


Schéma 110 - Enthalpie et enthalpie libre de solvations calculées

Tout d'abord, il est clair que l'hypothétique espèce en T (**VI_{THF}** et **VI_{ACN}**) est environ 30 kcal.mol⁻¹ plus haut en énergie que le dimère **V**, cela quel que soit la méthode PCM utilisée (THF ou acétonitrile). À partir de cette espèce en T, la coordination d'une molécule de solvant est légèrement favorable (d'environ 3 kcal.mol⁻¹ dans les deux cas) et conduit à des complexes dissymétriques similaires à $[L^{Ph}CuBr]$ (**VII** et **VIII_{tri}** - Schéma 110). Dans le cas particulier de l'acétonitrile, la coordination en mode pinceur est possible et conduit à un intermédiaire **VIII_{PC}** plus stable de 6 kcal.mol⁻¹. Ce dernier adopte une géométrie pseudo plan carré tendant à se déformer vers le tétraèdre à la manière du complexe de triméthylphosphine mis en évidence par J. I. van der Vlugt (Schéma 106).⁵³ Par ailleurs la stabilisation induite par la coordination d'une molécule d'acétonitrile (9,1 kcal.mol⁻¹) est en accord avec l'étude théorique du groupe de M. Tamm sur le ligand pyridine-bis(guanidine) similaire à **L^{Ph}** (Schéma 105 – 9,4 kcal.mol⁻¹ dans cette étude).⁵²

Dans tous les cas, la formation du dimère est très largement stabilisante et corrèle ainsi avec les résultats de la RMN ¹H DOSY. Afin d'envisager la rupture de ce dimère par des ligands neutres, la

coordination du benzonitrile, du 1,3,5-triméthoxybenzonitrile et de la triéthylphosphine a été calculée. Les résultats sont présentés au Schéma 111.

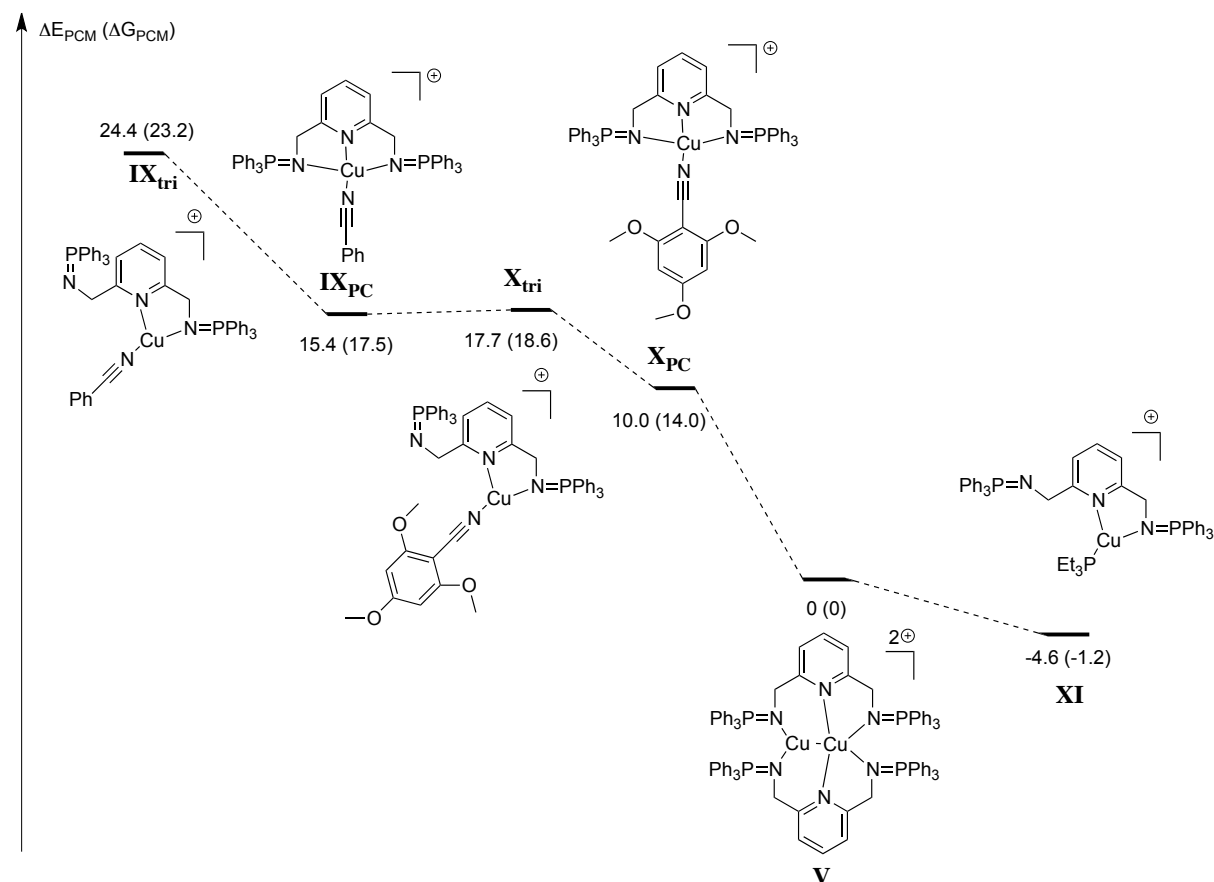


Schéma 111 - Enthalpie et enthalpie libre de coordination de différents ligands.

La réaction hypothétique avec le benzonitrile conduit à des résultats très similaires à ceux obtenus pour l'acétonitrile : la coordination dans une géométrie tétra-coordinée (**IX_{PC}**) se déformant vers le tétraèdre est favorisée par rapport au complexe tri-coordiné (**IX_{tri}**) mais ne conduit qu'à une stabilisation de 3 kcal.mol⁻¹ par rapport au complexe acétonitrile **VIII_{PC}** et ce dernier ne semble donc pas en mesure de rompre le dimère.

Le 1,3,5-triméthoxybenzonitrile est connu pour être un nitrile aromatique très fortement donneur capable de stabiliser des complexes cationiques d'argent(I) et d'or(I) en conditions ambiantes sans décomposition de ceux-ci.^{59,60} Il a aussi été utilisé par le groupe de V. Gandon pour stabiliser des complexes de gallium(III) cationiques.⁶¹ La coordination hypothétique de celui-ci conduit effectivement à une stabilisation par rapport au complexe benzonitrile (5 kcal.mol⁻¹) mais pas suffisante pour casser le dimère **V** d'un point de vue théorique. Encore une fois la coordination pseudo-plan carré (**X_{PC}** - Schéma 111) est favorisée par rapport au complexe trigonal dissymétrique **X_{tri}**.

Ces observations peuvent être confirmées expérimentalement. En effet l'ajout d'un excès de benzonitrile ou de triméthoxybenzonitrile à une suspension de $[L^{Ph}_2Cu_2](PF_6)_2$ dans le THF ne conduit pas à un changement visuel ou spectroscopique. De plus, lors de la cristallisation de ces solutions par évaporation lente, des cristaux peuvent être obtenus et révèlent la structure de $[L^{Ph}_2Cu_2](PF_6)_2$. Dans le

cas de la réaction avec le triméthoxybenzonitrile, des cristaux incolores co-cristallisent et s'avèrent correspondre à la structure cristallographique encore inconnue du 1,3,5-triméthoxybenzonitrile (Figure 26). Malgré la grande symétrie de la molécule, celle-ci cristallise dans le groupe d'espace *P-1*, sans symétrie intramoléculaire. L'empilement cristallin de cette molécule aromatique est gouverné par de nombreuses interactions π - π ainsi que des liaisons H faibles intermoléculaires.

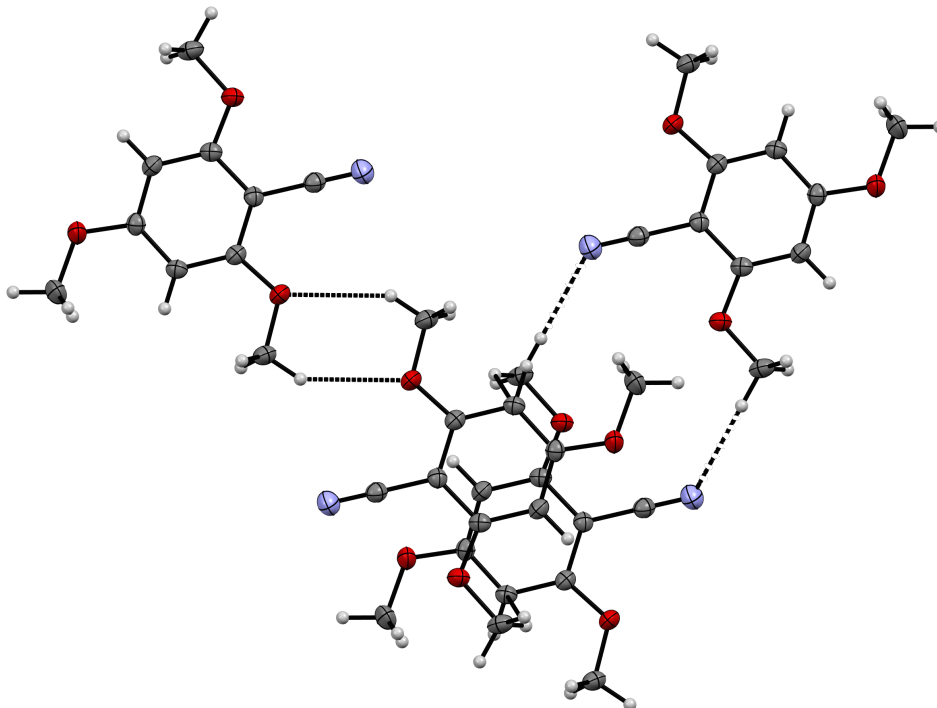
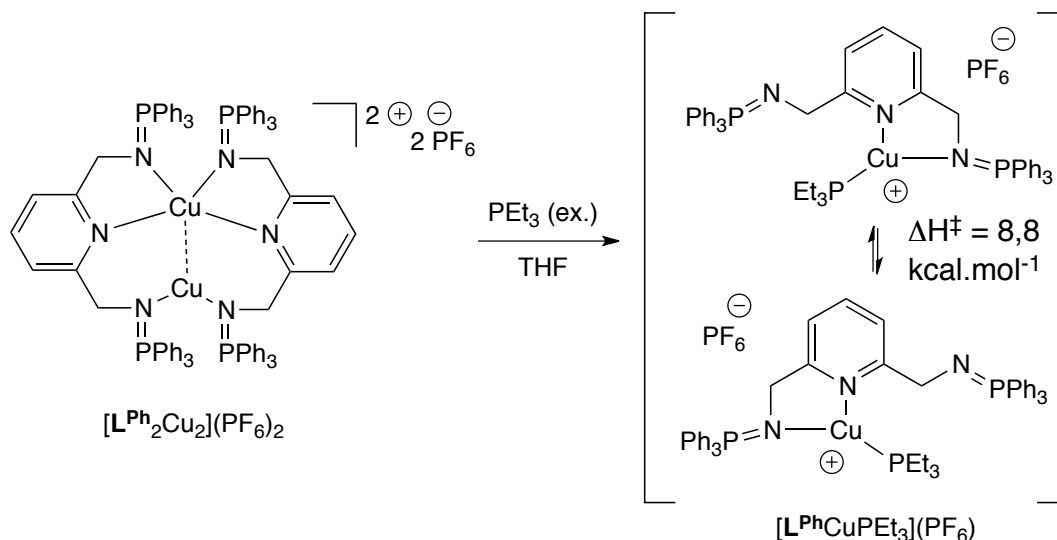


Figure 26 - ORTEP du 1,3,5-triméthoxybenzène – Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : C1-N1 1.130(2), N1-H10B 2,658 (inter), O1-H8B 2,546 (inter) ; N1-C1-C2 178,7(1).

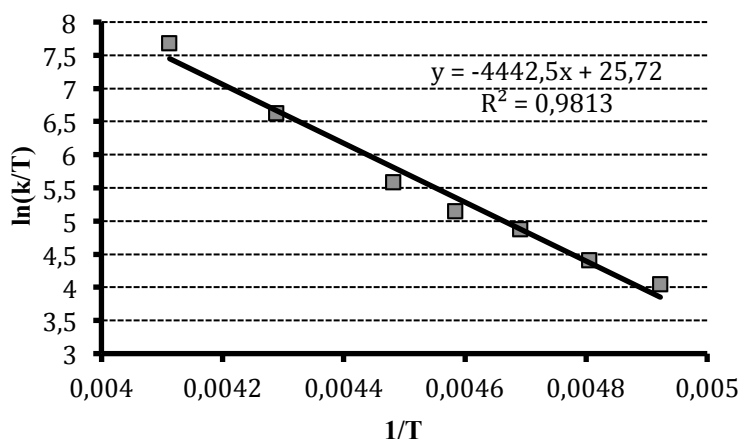
D'un point de vue expérimental et théorique, les nitriles n'ont aucun impact sur le dimère $[\text{L}^{\text{Ph}}_2\text{Cu}_2](\text{PF}_6)_2$. D'après la DFT, la triéthylphosphine est susceptible thermodynamiquement de rompre le dimère **V** pour conduire au complexe tri-coordonné **XI** (Schéma 111). Ce dernier ne peut être optimisé qu'en géométrie trigonale puisqu'une géométrie initiale plan carré dérive vers l'obtention de la structure **XI**.

Cette observation théorique se confirme expérimentalement : en traitant une suspension de $[\text{L}^{\text{Ph}}_2\text{Cu}_2](\text{PF}_6)_2$ dans le THF par un excès de PEt_3 (5,5 eq.), la solution devient limpide et incolore en quelques secondes. Après recristallisation dans un mélange THF/pentane, des cristaux incolores sont obtenus avec un rendement de 39 %, l'analyse élémentaire confirme la formulation $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{CuPEt}_3](\text{PF}_6)$ prédite par les calculs DFT (Schéma 112). Notamment l'excès de PEt_3 ne conduit à aucune décooordination du ligand.

La RMN ^1H révèle l'incorporation d'une triéthylphosphine, les protons benzyliques étant quant à eux caractérisés par un doublet ($^3J_{\text{PH}} = 10$ Hz) à 4,60 ppm dans le THF- d^8 . La RMN du $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ est plus indicative et révèle 3 groupes de signaux : un heptuplet ($^1J_{\text{PF}} = 710$ Hz) à -144,8 ppm caractéristique du contre ion PF_6^- . La triéthylphosphine apparaît comme un singulet à -3,4 ppm, déblindé par rapport à la phosphine libre (-20 ppm), confirmant ainsi la coordination. Enfin les deux phosphores de l'iminophosphorane sont équivalents et apparaissent comme un singulet à 21,6 ppm.

Schéma 112 - Synthèse et dynamique en solution de $[L^{Ph}CuPEt_3](PF_6)$

Malgré l'apparente symétrie en solution, en plus de la prédiction théorique, l'absence de constante de couplage $^3J_{PP}$ tend à pointer un phénomène dynamique en solution similaire à $[L^{Ph}CuBr]$. Une étude RMN $^{31}P\{^1H\}$ à température variable a donc été menée, les résultats de la régression linéaire d'Eyring sont présentés au Schéma 112.

Figure 27 - Régression linéaire d'Eyring pour l'échange dans $[L^{Ph}CuPEt_3](PF_6)$

Les paramètres suivants sont obtenus : $\Delta H^\ddagger = 8,8(1) \text{ kcal.mol}^{-1}$ et $\Delta S^\ddagger = 3,9 \text{ cal.mol}^{-1}$, la barrière d'activation pour l'échange dans $[L^{Ph}CuPEt_3](PF_6)$ est donc légèrement supérieure à celle de $[L^{Ph}CuBr]$, l'entropie d'activation est cette fois légèrement positive mais reste très faible et permet encore de confirmer un mécanisme d'échange similaire à $[L^{Ph}CuBr]$.

Enfin l'analyse de monocristaux de $[L^{Ph}CuPEt_3](PF_6)$ montre l'existence d'une structure dissymétrique à l'état solide comme représentée à la Figure 28.

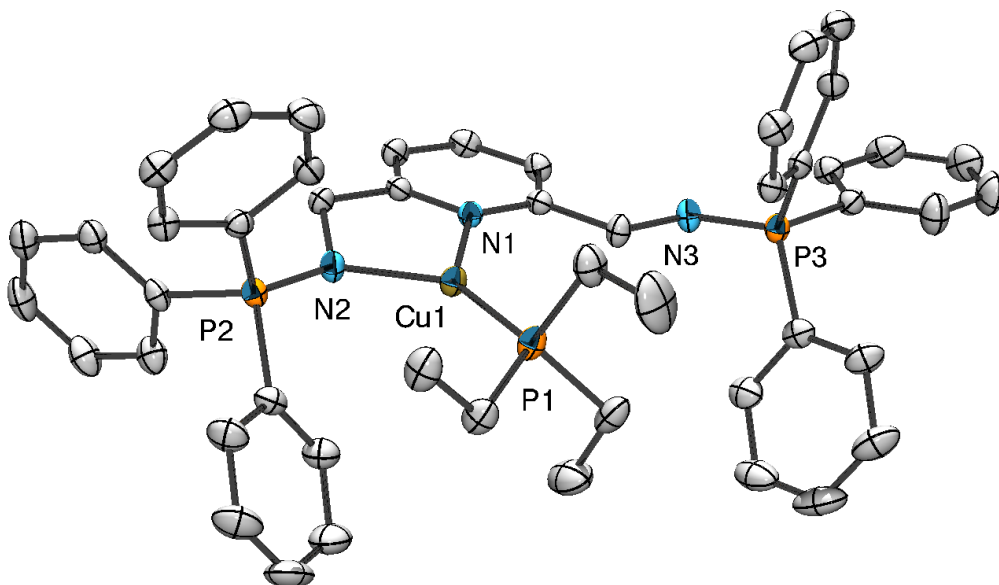


Figure 28 - ORTEP de $[L^{Ph}CuPEt_3](PF_6)$ – Les atomes d'hydrogènes et l'anion PF_6^- ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : N2-P2 1,591(2), N3-P3 1,580(2), N2-Cu1 1,990(2), N1-Cu1 2,066(2), P1-Cu1 2,174(1) ; N1-Cu1-N2 83,1(1), N2-Cu1-P1 138,66(7), N1-Cu1-P1 138,25(7).

La structure cristallographique de $[L^{Ph}CuPEt_3](PF_6)$ révèle une géométrie trigonale très proche de celle obtenue pour $[L^{Ph}CuBr]$. Un léger allongement de la liaison iminophosphorane sous l'effet de la coordination est visible (N2-P2 1,591(2) Å vs. N3-P3 1,580(2) Å). Les deux angles N1-Cu1-P1 et N2-Cu1-P1 sont quasiment identiques (138,25(7)° et 138,66(7)° respectivement).

En résumé, le ligand L^{Ph} se comporte suivant deux régimes avec le cuivre(I) : en présence d'un ligand ancillaire fort comme un bromure ou la triéthylphosphine, un échange rapide du fragment métallique est observé, la coordination en mode pinceur est impossible (et se trouve être l'état de transition du processus) d'un point de vue théorique et expérimental quel que soit la nature du fragment métallique (neutre ou cationique). En absence d'un ligand fort, la formation d'un dimère largement stable est mise en évidence.

3. Oxydation et synthèse de complexe de cuivre(II)

En stabilisant mieux les métaux oxydés, les ligands iminophosphoranes sont connus pour faciliter l'oxydation des métaux, en particulier par rapport à leurs analogues imines.⁶² Afin d'évaluer l'effet de L^{Ph} sur les propriétés rédox des complexes de cuivre(I), une étude de voltammétrie cyclique a été menée sur le complexe $[L^{Ph}CuBr]$. Le diagramme présenté à la Figure 29 met en évidence une vague d'oxydation à -0,13 V (par rapport au couple Ag^+/Ag) et une vague de réduction à -0,68 V.

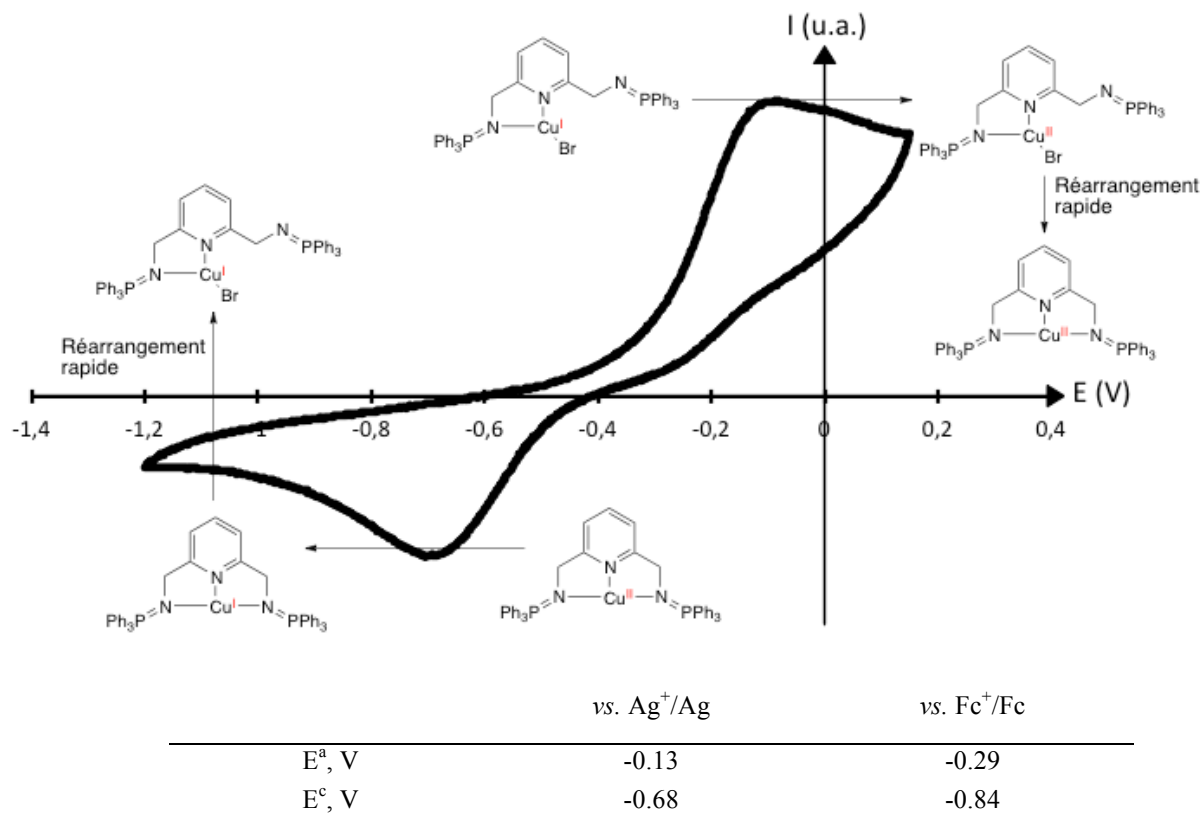
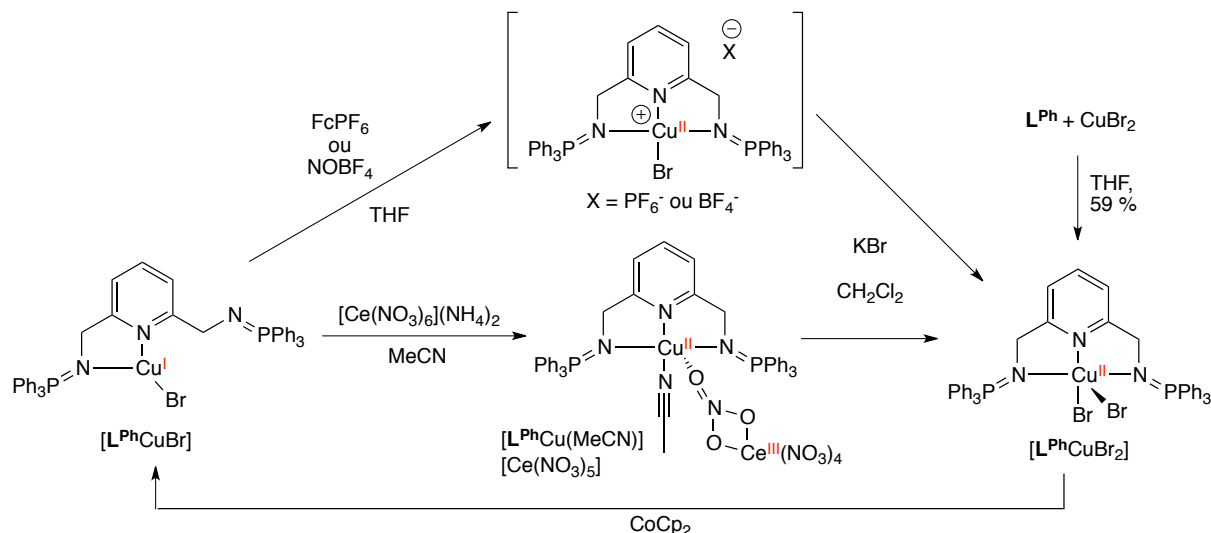


Figure 29 - Voltammétrie cyclique de $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{CuBr}]$ (THF, vs. Ag^+/Ag , vitesse d'acquisition : 50 mV.s^{-1})

Ce couple rédox semble réversible mais une augmentation de la vitesse de balayage conduit à une irréversibilité du phénomène. L'irréversibilité de ces deux vagues est attribuée à un réarrangement induit par les propriétés hémilabiles de L^{Ph} créant ainsi deux couples rédox irréversibles (Figure 29). Pour autant le processus est totalement répétable : le phénomène est donc électrochimiquement irréversible mais chimiquement reproductible.

Ce voltammogramme met par ailleurs en évidence que l'oxydation de $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{CuBr}]$ est très facile ($-0,13 \text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$ et $-0,29 \text{ vs. Fc}^+/\text{Fc}$), cette dernière s'effectue, comme anticipé, à un potentiel plus bas qu'avec des analogues imines de L^{Ph} .⁶³

L'oxydation électrochimique de $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{CuBr}]$ semble donc induire un réarrangement et être aisée par une voie chimique. Pour ce faire, une solution de $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{CuBr}]$ est traitée par divers oxydants (FcPF_6 , NOBF_4). Dans les deux cas, la solution prend instantanément une coloration verte. L'analyse $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ *in-situ* révèle la disparition du pic caractéristique à 16,5 ppm et la formation d'un pic élargi à 42,7 ppm ($\nu_{1/2} = 50 \text{ Hz}$). Les deux complexes intermédiaires ne peuvent pas être isolés mais leurs traitements par un excès de bromure de potassium fournit un complexe $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{CuBr}_2]$. Ce dernier peut être synthétisé alternativement par la réaction entre L^{Ph} et CuBr_2 dans le THF avec un rendement de 59 % sous la forme d'une poudre verte (Schéma 113).

Schéma 113 - Synthèse de $[L^{Ph}CuBr_2]$ par oxydation chimique ou métathèse de sel

L'oxydation de $[L^{Ph}CuBr]$ peut aussi être effectuée à l'aide d'un oxydant fort comme le CAN (Cerium Ammonium Nitrate). Afin d'assurer la solubilité du CAN, cette réaction est réalisée dans l'acétonitrile (Schéma 113). Après filtration et évaporation, des cristaux peuvent être obtenus. L'analyse de ceux-ci par diffraction des rayons X révèle une structure de mauvaise qualité, mais permettant de mettre en évidence la formation d'un complexe bimétallique de formulation $[L^{Ph}Cu(MeCN)][Ce(NO_3)_5]$ représenté à la Figure 30.

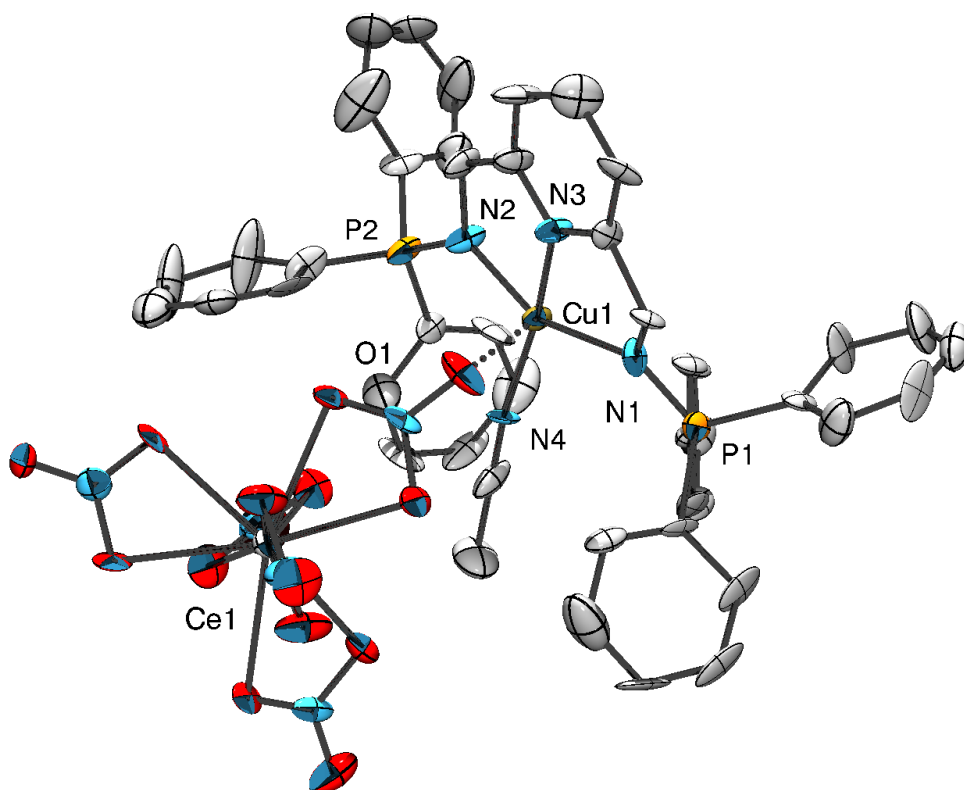


Figure 30 - ORTEP de $[L^{Ph}Cu(MeCN)][Ce(NO_3)_5]$ – Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : N1-P1 1,59(1), N2-P2 1,63(1), N1-Cu1 1,97(1), N2-Cu1 1,99(1), N3-Cu1 1,92(1), N4-Cu1 1,93(1), O1-Cu1 2,79(1) ; N1-Cu1-N2 157,8(5), N1-Cu1-N3 82,8(5), N3-Cu1-N4 160,3(8), N1-Cu1-N4 95,4(5), N1-Cu1-O1 81,1(5), N3-Cu1-O1 76,9(5), N4-Cu1-O1 83,5(6).

Comme pressenti par les résultats de la voltammétrie cyclique, le ligand L^{Ph} adopte une coordination pinceur, la sphère de coordination du cuivre étant complétée par une molécule

d'acétonitrile. L'atome de cuivre se trouve presque inclus dans le plan engendré par les trois azotes N1, N2, N3 (0,306 Å hors de ce plan). Un complexe de $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_5]^-$ est aussi présent dans la maille et s'avère interagir avec l'atome de cuivre par la formation d'une liaison Cu1-O1 de 2,79(1) Å. Ce fragment anionique vient se positionner en position apicale sur l'atome de cuivre(II). La faible qualité des données ne permet pas de commenter plus en détails les longueurs de liaison et les angles du fait de leurs faibles précisions.

En faisant réagir $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{Cu}(\text{MeCN})][\text{Ce}(\text{NO}_3)_5]$ avec un excès de bromure de potassium dans le dichlorométhane, le complexe $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{CuBr}_2]$ est aussi obtenu, des monocristaux de ce dernier peuvent être obtenus par diffusion de pentane dans une solution dans le dichlorométhane (Figure 31). Comme dans la structure de $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{Cu}(\text{MeCN})][\text{Ce}(\text{NO}_3)_5]$, le ligand L^{Ph} vient coordonner le cuivre de manière *méridionale*, l'atome de cuivre se situe dans une géométrie pseudo-plan carrée (N1-Cu1-N2 151,0(1)°, N3-Cu1-Br1 178,3(1)°, le métal s'écarte de 0,437 Å du plan engendré par les trois atomes d'azote du ligand. Cet arrangement est chapeauté par le deuxième atome de brome en position apicale (N3-Cu1-Br2 81,0(1)°) soumis à une forte distorsion Jahn-Teller (Cu1-Br1 2,3599(6) Å vs. Cu1-Br2 2,9871(6) Å).

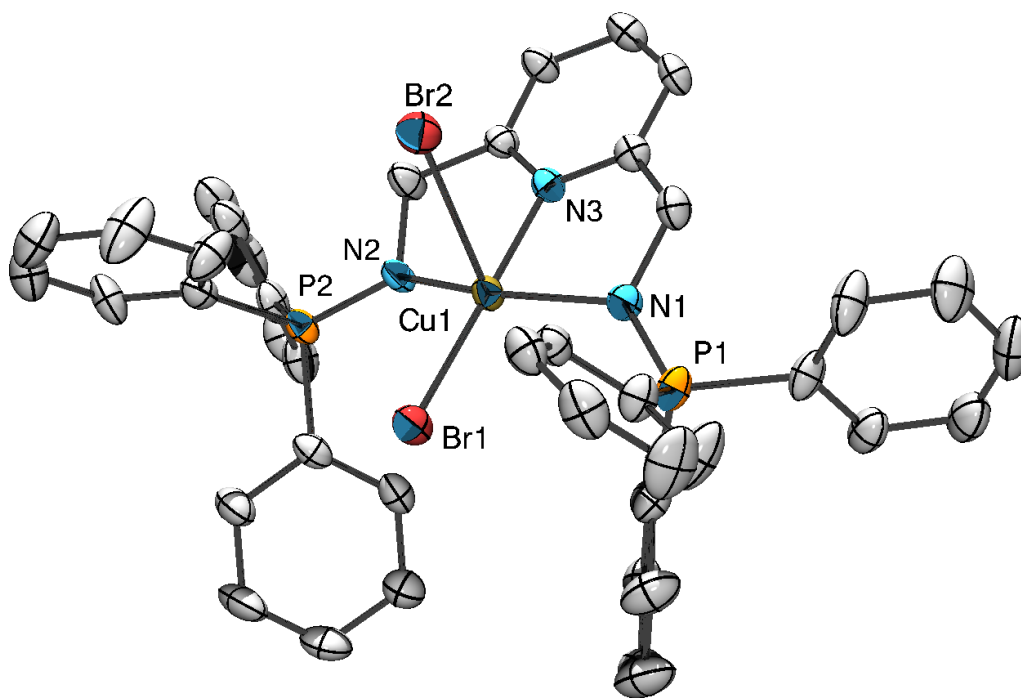


Figure 31 - ORTEP de $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{CuBr}_2]$ – Les atomes d'hydrogènes et une molécule de dichlorométhane ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : N1-P1 1,597(3), N2-P2 1,608(3), N1-Cu1 2,041(3), N2-Cu1 2,071(3), N3-Cu1 1,955(3), Br1-Cu1 2,3599(6), Br2-Cu1 2,9871(6) ; N1-Cu1-N2 151,0(1), N1-Cu1-N3 80,1(1), N2-Cu1-N3 79,6(1), N3-Cu1-Br1 178,3(1), N3-Cu1-Br2 81,0(1).

L'oxydation en cuivre(II) est confirmée par la RMN ^1H qui présente de larges signaux paramagnétiques entre 0 et 20 ppm. La mesure du moment magnétique en solution par la méthode d'Evans donne une valeur $\mu_{\text{eff}} = 1,6(1) \mu_{\text{B}}$ en parfait accord avec un complexe de spin $1/2$. Aucune évidence spectroscopique ne permet de détecter un phénomène d'hémilabilité dans ce complexe.

En conclusion, l'oxydation (électro-)chimique de $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{CuBr}]$ est centrée sur le métal et induit une coordination en mode pinceur du ligand, stoppant l'hémilabilité de L^{Ph} . Ce phénomène est réversible

par l'addition de cobaltocène (Schéma 113). Ce ligand présente donc un comportement hémilabile contrôlé par l'état d'oxydation du cuivre.

4. Applications catalytiques

Du fait de l'abondance et l'écocompatibilité de ce métal, la catalyse organométallique homogène par des complexes de cuivre est un domaine en pleine expansion^{64,65} avec de nombreuses applications dont la synthèse de biomolécules.⁶⁶ Dans cette optique, les complexes de cuivre(I) précédemment synthétisés peuvent laisser espérer la formation de centre sous-coordiné actifs en catalyse grâce aux propriétés hémilabiles de L^{Ph} . C'est pourquoi, $[L^{Ph}CuBr]$ et $[L^{Ph}_2Cu_2](PF_6)_2$ ont été testés pour trois réactions typiques de la catalyse au cuivre(I) : la formation de liaison C-P, la cyclopropanation d'alcène et la réaction de cycloaddition d'azotures sur des alcynes.

a. Formation d'alcyne-phosphines

En 2003, le groupe de I. P. Beletskaya a décrit la formation d'alcyne-phosphines à partir de la chlorophosphine et de l'alcyne vrai correspondants par catalyse par l'iodure de cuivre(I) en présence de triéthylamine (Schéma 114).⁶⁷ Quelque mois plus tard, le même groupe a décrit un système similaire utilisant $[Ni(acac)_2]$ cette fois.⁶⁸ En 2011, le groupe d'A.-C. Gaumont a décrit la réaction opposée, c'est à dire la réaction entre un bromoalcyne et une phosphine secondaire borée catalysée par l'iodure de cuivre associé à la phénantroline en présence de carbonate de potassium.⁶⁹

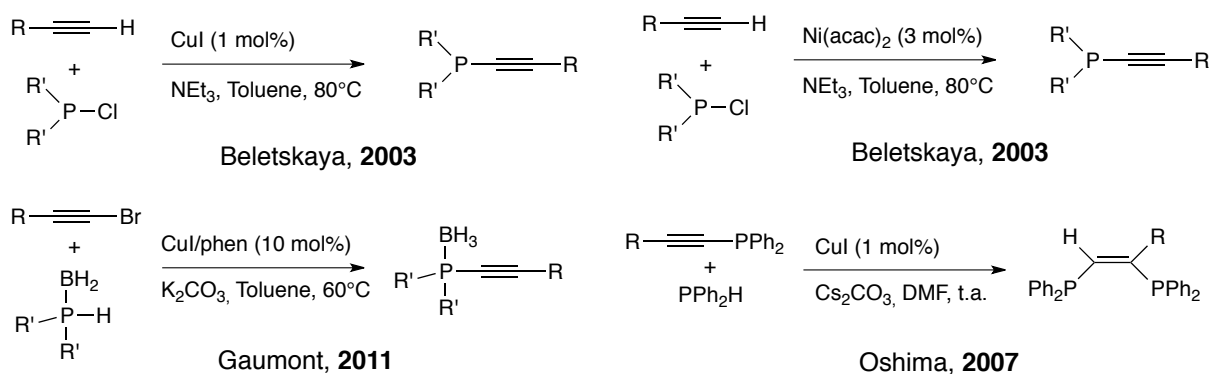
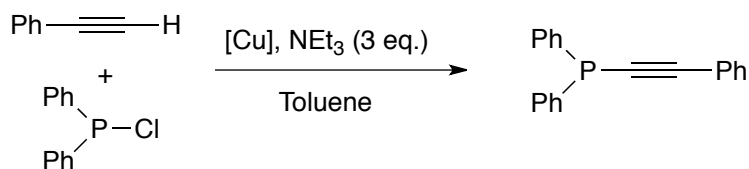


Schéma 114 - Synthèse et réactivité d'alcyne-phosphine par catalyse homogène

Enfin l'équipe de K. Oshima a montré que de tels substrats étaient enclin à réagir avec un second équivalent de phosphine secondaire pour donner le produit d'addition *syn* par catalyse au cuivre, en présence de carbonate de césium (Schéma 114).⁷⁰

Les deux complexes $[L^{Ph}CuBr]$ et $[L^{Ph}_2Cu_2](PF_6)_2$ ont donc été évalués à partir des conditions décrites par I. P. Beletskaya. Le résultat de l'optimisation menée avec le phénylacétylène et la chlorodiphénylphosphine est présenté au Tableau 4.

Tableau 4 - Optimisation des conditions catalytiques pour la réaction de couplage P-C

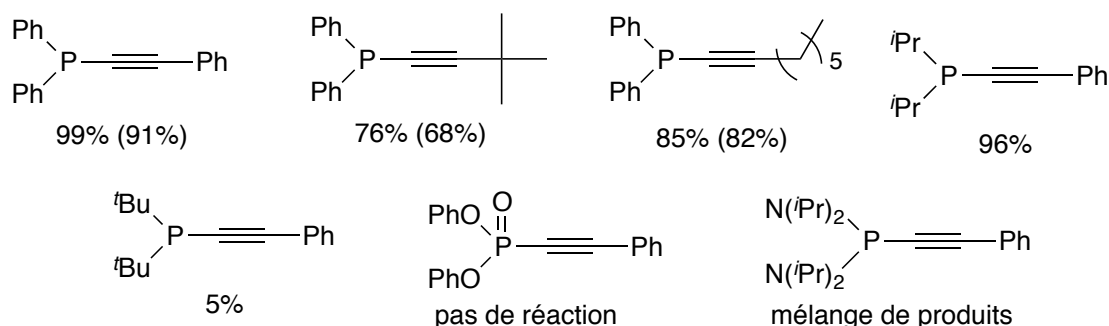


Catalyseur	Conditions	Temps de réaction	Rendement ^a
aucun	100 °C	16 h.	< 5 %
[L ^{Ph} CuBr]	1 mol%, t.a.	16 h.	95 % (91 %)
[L ^{Ph} ₂ Cu ₂](PF ₆) ₂	1 mol%, t.a.	16 h.	93 %
[L ^{Ph} CuBr]	1 mol%, 100°C	5 h.	99 %
[L ^{Ph} CuBr]	0,5 mol%, 100°C	24 h.	97 %

^a Conversion par RMN ³¹P{¹H} et rendement isolé entre parenthèses

En premier lieu, il apparaît que ces deux complexes sont des bons catalyseurs de la réaction à température ambiante et conduisent à une conversion presque totale après une nuit de réaction, la réaction peut être largement accélérée et conduire à une conversion totale et rapide en chauffant à 100°C. Enfin la réduction par deux de la charge catalytique entraîne un large accroissement du temps de réaction.

Dans les conditions optimisées (1 mol % de [L^{Ph}CuBr], 100 °C, 16 h.), d'autres substrats ont été évalués. Dans un premier temps une variation de l'alcyne vrai n'entraîne pas d'érosion de la conversion, l'oct-1-yne et le *tert*-butylacétylène sont convertis en leurs alcyne-phosphines avec des rendements corrects (Schéma 115).

Schéma 115 - Portée synthétique (conversions RMN ³¹P{¹H} et rendements isolés entre parenthèses)

La situation est plus délicate lors de la variation sur la phosphine : si la substitution par des groupements *iso*-propyles n'induit aucune baisse d'activité (96 % de conversion), celle par des groupements *tert*-butyles conduit à une conversion de seulement 5 % après trois jours de chauffage à 100°C. Par ailleurs l'usage de substrats désactivés comme ClP(O)(OPh)₂ ne conduit à aucune réaction et l'usage de ClP(N(*i*Pr)₂)₂ conduit à un mélange complexe de produit.

En conclusion, le ligand L^{Ph} n'apporte pas d'avantage lors de la catalyse de formation d'alcyne-phosphines. En effet les résultats obtenus sont équivalents ou inférieurs à ceux obtenus par le groupe

de I. P. Beletskaya lors de l'usage de l'iodure de cuivre seul. Par ailleurs l'ajout d'un second équivalent de phosphine secondaire ne conduit pas au produit d'addition *syn* en présence de NEt_3 et de $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{CuBr}]$ après un chauffage à 100°C d'une nuit comme décrit par le groupe de K. Oshima.⁷⁰

b. Cyclopropanation d'alcènes

La cyclopropanation d'alcènes⁷¹ peut s'effectuer de nombreuses manières mais deux méthodes prédominent : le transfert d'un groupement CH_2 , à partir du diodométhane, en général, en présence d'un métal réducteur (Zn, Cu, Sm, ...) ou le transfert d'un fragment R-CH à partir du composé diazo correspondant. Dans ce dernier cas, les complexes de cuivre(I) se sont avérés être d'excellents catalyseurs pour cette réaction, par l'intermédiaire de carbène de cuivre.^{34,72} Aujourd'hui les développements autour de cette réaction se concentrent essentiellement sur des versions diastéréo- et énantiosélectives.⁷¹ En 1998, l'équipe de M. T. Reetz a montré qu'un complexe de cuivre(I) non-isolé portant un ligand iminophosphorane chiral catalysait cette réaction avec des excès énantiomériques corrects (Schéma 116).³⁷

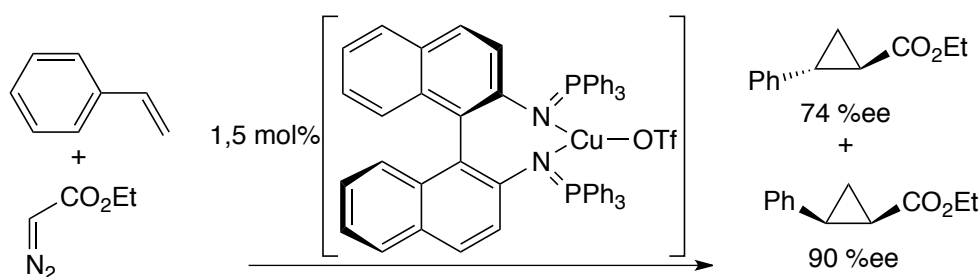
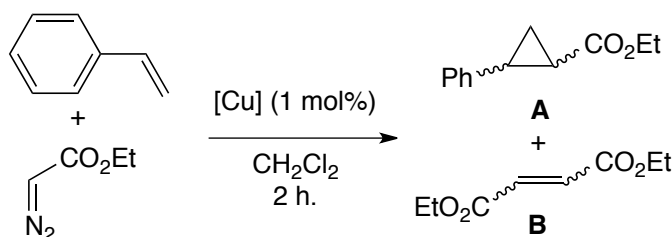


Schéma 116 - Catalyse de cyclopropanation par un complexe iminophosphorane chiral

Généralement ces catalyses nécessitent la présence d'un contre-ion faiblement coordinant (typiquement un triflate) afin de limiter l'homocouplage du composé diazo.⁷³ L'hémilabilité de L^{Ph} pouvant potentiellement jouer ce rôle, la catalyse de cyclopropanation entre le styrène et le diazoacétate d'éthyle (EDA) a été examinée avec les complexes $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{CuBr}]$ et $[\text{L}^{\text{Ph}}_2\text{Cu}_2](\text{PF}_6)_2$.

Les deux complexes catalysent la réaction et une conversion totale est atteinte dans tous les cas, $[\text{L}^{\text{Ph}}_2\text{Cu}_2](\text{PF}_6)_2$ s'avère catalyser majoritairement la dimérisation de l'EDA quand $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{CuBr}]$ fournit un mélange quasi équimolaire de cyclopropane et de dimère. L'hémilabilité de L^{Ph} dans $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{CuBr}]$ semble donc limiter mais pas inhiber la réaction parasite de dimérisation comme escompté. Cela est confirmé par l'addition d'une quantité catalytique de triflate d'argent qui permet d'augmenter le rendement en cyclopropane **A** (Tableau 5).

Tableau 5 - Cyclopropanation d'alcène



Catalyseur	Conditions ^b	Additif	Ratio A ^a	Ratio B ^a
[L ^{Ph} CuBr]	CE1	Aucun	52 %	48 %
[L ^{Ph} ₂ Cu ₂](PF ₆) ₂	CE1	Aucun	11 %	89 %
[L ^{Ph} CuBr]	CE1	AgOTf (1 mol%)	63 %	37 %
[L ^{Ph} CuBr]	CE2	Aucun	85 %	15 %
[L ^{Ph} CuBr]	CE2	AgOTf (1 mol%)	93 % (84 %)	7 %
[L ^{Ph} CuBr]	CE2	AgNTf ₂ (1 mol%)	91 %	9 %

^a Déterminé par chromatographie en phase gazeuse

^b CE1 : Addition de 1 équivalent d'EDA en deux portions à 1 h d'intervalle à 0°C ; CE2 : Addition de 1 équivalent d'EDA dilué dans 5 mL de CH₂Cl₂ au goutte à goutte pendant 30 min.

Pour autant, les conditions expérimentales CE1 peuvent être améliorées en se plaçant dans des conditions d'addition au goutte à goutte d'une solution diluée d'EDA (CE2). Dans ce cadre, [L^{Ph}CuBr] permet de limiter largement la formation de fumarate et de maléate B (15 %) mais les meilleurs résultats restent obtenus lors de l'addition de AgNTf₂ et AgOTf avec un ratio de 93 % dans ce dernier cas et un rendement isolé de 84 % en cyclopropane.

En conclusion [L^{Ph}CuBr] est un bon catalyseur de cyclopropanation sous des conditions optimisées et semble en mesure de limiter la réaction de dimérisation de l'EDA, pour autant les meilleurs sélectivités restent obtenues en présence d'un anion faiblement coordinant comme un triflate.

c. Cycloaddition 1,3-dipolaire d'azotures organiques sur des alcynes (« click-chemistry »)

La cycloaddition 1,3-dipolaire d'Huisgen d'azotures organiques sur des alcynes est une réaction emblématique de la catalyse au cuivre(I), en particulier depuis les travaux de K. B. Sharpless introduisant le principe de « click-chemistry ». ⁷⁴ Cette réaction a connue une croissance exponentielle dans la littérature du fait des applications très variées de cette méthode simple et pratique. ⁷⁵ Pour autant le principe de « click-chemistry » tel que défini par K. B. Sharpless est beaucoup plus restrictif que la simple catalyse de la réaction. Les complexes définis de cuivre(I) s'avèrent généralement mieux respecter ces préceptes comme l'a montré S. Díez-González. ⁷⁶

Malgré l'incroyable développement des complexes de cuivre(I) catalysant la réaction de cycloaddition d'azotures et d'alcynes il n'existe qu'un exemple d'un complexe « iminophosphorane » actif pour cette transformation, décrit par le groupe de J. García-Álvarez (Schéma 117). ^{77,78}

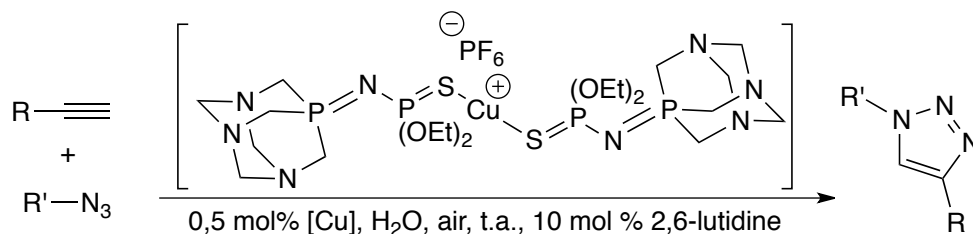
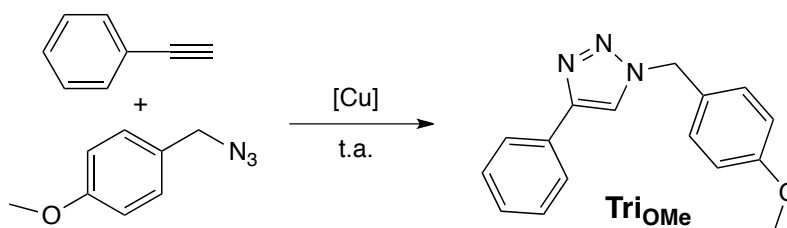


Schéma 117 – « Click-chemistry » avec un complexe iminophosphorane

Cependant la structure à l'état solide du catalyseur utilisé par cette équipe ne révèle pas de liaison iminophosphorane-cuivre. Même si ce ligand est fortement labile et peut sans doute conduire à la formation de telles liaisons *in-situ*, l'usage de 10 mol % de 2,6-lutidine comme additif (la 2,6-lutidine étant connue pour être un ligand actif pour les réactions de « click-chemistry »⁷⁶) fait planer un doute sur l'activité propre du ligand dans cette transformation.

Les complexes de cuivre(I) $[L^{Ph}CuBr]$ et $[L^{Ph}_2Cu_2](PF_6)_2$ ont été testés pour la réaction entre le phénylacétylène et le *para*-méthoxybenzylazoture (Tableau 6).

Tableau 6 – Addition 1,3-dipolaire



Catalyseur	Charge catalytique	Solvant	Temps	Rendement ^a
$[L^{Ph}CuBr]$	1 mol%	Aucun	<1 min.	n.d. ^b
$[L^{Ph}_2Cu_2](PF_6)_2$	1 mol%	Aucun	<1 min.	n.d. ^b
$[L^{Ph}CuBr]$	0,1 mol%	Aucun	3 min.	94 %
$[L^{Ph}_2Cu_2](PF_6)_2$	0,1 mol%	Aucun	5 min.	98 %
$[L^{Ph}CuBr]$	0,1 mol%	Dichlorométhane	20 min.	96 %
$[L^{Ph}_2Cu_2](PF_6)_2$	0,1 mol%	Dichlorométhane	30 min.	98 %
$[L^{Ph}CuBr]$	0,1 mol%	Toluène	45 min.	96 %
$[L^{Ph}_2Cu_2](PF_6)_2$	0,1 mol%	Toluène	2 h.	95 %
$[L^{Ph}CuBr]$	0,1 mol%	Toluène/Eau/Air	4 h.	77 %

^a Rendement isolé, ^b Non déterminé, solidification trop rapide du milieu pour assurer l'homogénéité

En ce plaçant dans des conditions sèches (absence de solvant, préconisé par les principes de la chimie « click »), une charge catalytique de 1 mol% conduit en quelques secondes à la solidification du milieu et l'arrêt de l'agitation pour les deux complexes. L'homogénéisation du milieu n'étant pas possible, la RMN ¹H met en évidence la présence de réactif non consommé. Afin de ralentir cette solidification la charge catalytique a été abaissée à 0,1 mol% et conduit, dans les mêmes conditions, à

une réaction toujours rapide (environ 3 min. et 5 min. respectivement). L'homogénéité du milieu est cette fois assurée et $[L^{Ph}CuBr]$ et $[L^{Ph}_2Cu_2](PF_6)_2$ conduisent à des rendements quasi quantitatifs en triazole.

L'identité du triazole formé est assurée par l'accord avec les données décrites dans la littérature mais aussi par l'obtention de monocristaux lors de l'évaporation du tube de caractérisation RMN donnant lieu à l'obtention de la structure à l'état solide de celui-ci (Figure 32). L'empilement cristallin de **TriOMe** est en particulier gouverné par la formation de feuillets liés par des liaisons hydrogène faibles avec les paires libres des atomes d'azote du triazole.

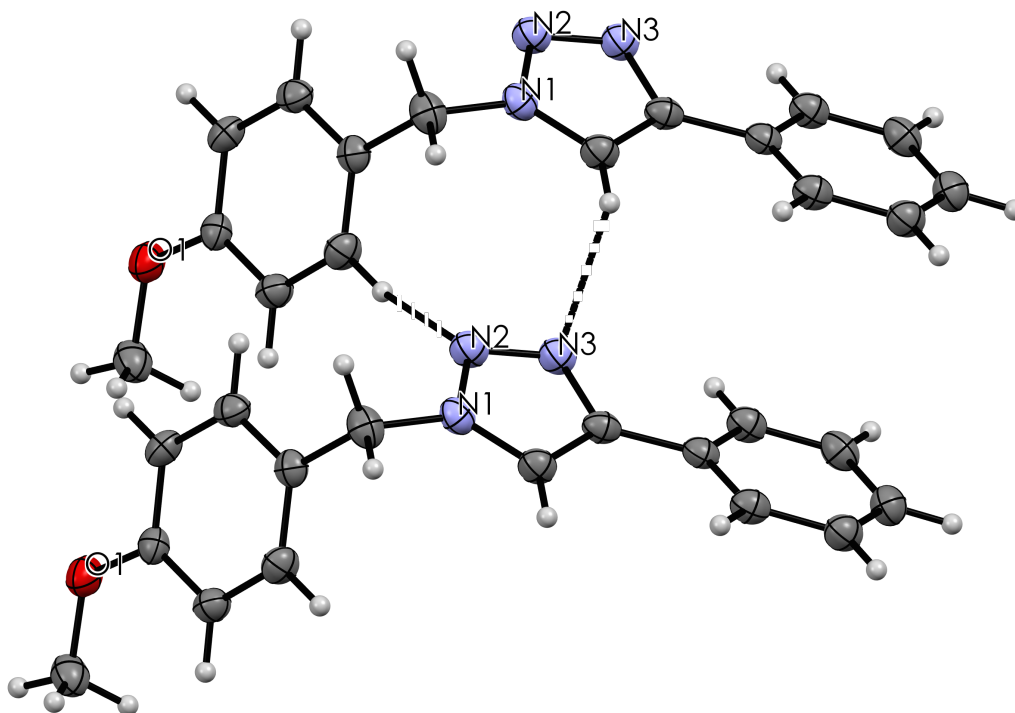


Figure 32 - ORTEP de **TriOMe** – Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : N1-N2 1,344(2), N2-N3 1,321(2), N1-C9 1,348(2), C9-C10 1,379(2), N3-C10 1,368(2) H9-N3 2,539 (inter), H4-N2 2,618 (inter) ; N1-N2-N3 107,1(1), N2-N1-C9 111,3(1), N2-N3-C10 108,9(1).

Les deux catalyseurs ont aussi été évalués dans des conditions diluées (dans le dichlorométhane et le toluène) conduisant à un accroissement du temps de réaction sans nuire au rendement. La réaction dans le toluène avec $[L^{Ph}_2Cu_2](PF_6)_2$ est légèrement plus longue du fait de la très faible solubilité du catalyseur dans ce solvant.

En ce plaçant dans ces conditions optimisées, des triazoles difficiles à produire ont pu être synthétisés avec d'excellents rendements et des temps de réaction courts (Schéma 118).

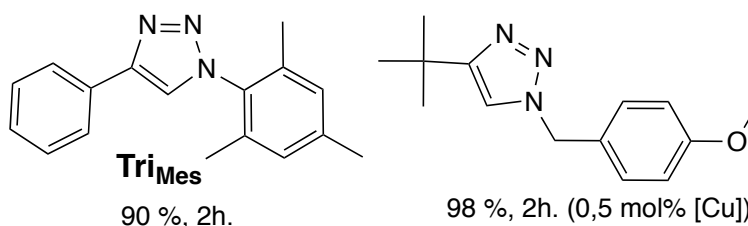


Schéma 118 - Triazoles encombrés synthétisé grâce à $[L^{Ph}CuBr]$

La structure cristallographique de **Tri_{Mes}** a aussi pu être obtenue et est présentée à la Figure 33, à l'inverse de **Tri_{OMe}** aucun système de liaison hydrogène n'est mis en évidence à l'état solide, témoignant sans doute de la plus forte contrainte stérique imposée par le groupement mésityle.

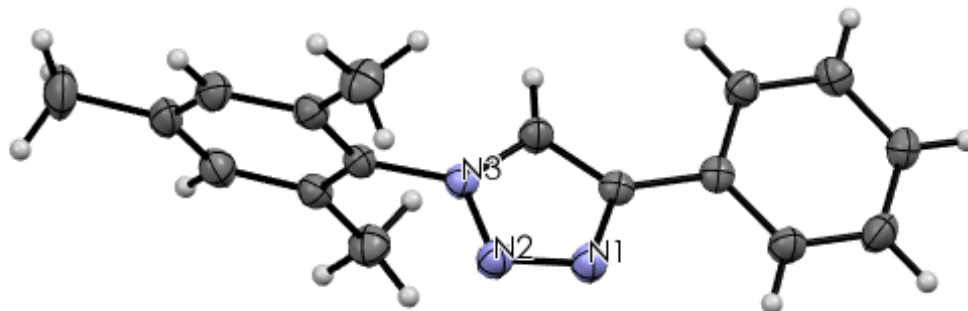


Figure 33 - ORTEP de **Tri_{Mes}** – Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : N1-N2 1,313(2), N2-N3 1,359(2), N1-C2 1,365(2), C1-C2 1,365(2), N3-C1 1,349(2) ; N1-N2-N3 107,0(1), N2-N1-C2 109,3(1), N2-N3-C1 110,3(1).

En conclusion, [**L^{Ph}**CuBr] se positionne au regard de la littérature comme un catalyseur très actif, comparable au système utilisant des ligands NHC encombrés.⁷⁹⁻⁸¹ Par ailleurs le ligand **L^{Ph}** semble avoir un effet bénéfique puisque les performances de [**L^{Ph}**CuBr] dépassent celles du précurseur métallique [(PPh₃)₃CuBr].⁸² Pour autant les complexes de cuivre(I) de **L^{Ph}** échouent à catalyser la réaction de cycloaddition avec des alcynes internes comme l'hex-3-yne, montrant les limitations du système.

La catalyse rédox-commutable (« *redox-switchable catalysis* ») est un domaine en pleine expansion et permettrait *in-fine* le design de catalyseur pouvant être « allumé » puis « éteint » ou même « inversé » par un *stimulus* rédox et ainsi permettre un contrôle de la longueur de chaîne dans des réactions de polymérisation ou de réaliser des réactions orthogonales en fonction de l'état d'oxydation du complexe. Ce concept a été introduit en 1995 par le groupe de M. S. Wrighton qui a mis en évidence qu'un complexe de rhodium(I) portant un ligand cobaltocène fonctionnalisé par des phosphines pouvait être oxydé et réduit (centré sur le fragment cobaltocène) réversiblement. L'activité catalytique du complexe pour l'hydrogénation catalytique d'alcène est largement influencé par l'état d'oxydation du ligand et conduit à une diminution de l'activité catalytique d'un facteur 16 lors de l'oxydation du complexe (Schéma 119).⁸³

Par la suite, ce principe a été appliqué à la catalyse de fermeture de cycle par métathèse d'alcène par le groupe de C. W. Bielawski.⁸⁴ En insérant un fragment ferrocène rédox-actif sur le squelette d'un catalyseur de métathèse de type Grubbs II, l'activité du catalyseur peut être divisée par 30 lors de l'oxydation en ferrocénium.

Le principe de la catalyse rédox-commutable a surtout été appliqué à des réactions de polymérisation et en particulier la polymérisation des lactides. En 2006, l'équipe de V. C. Gibson a synthétisé un ligand salen fonctionnalisé par deux unités ferrocènes. Le complexe de titane(IV) de ce ligand s'avère catalyser la polymérisation de lactide racémique, la vitesse de cette polymérisation peut être divisée par 30 lors de la double oxydation des unités ferrocènes (Schéma 119).⁸⁵

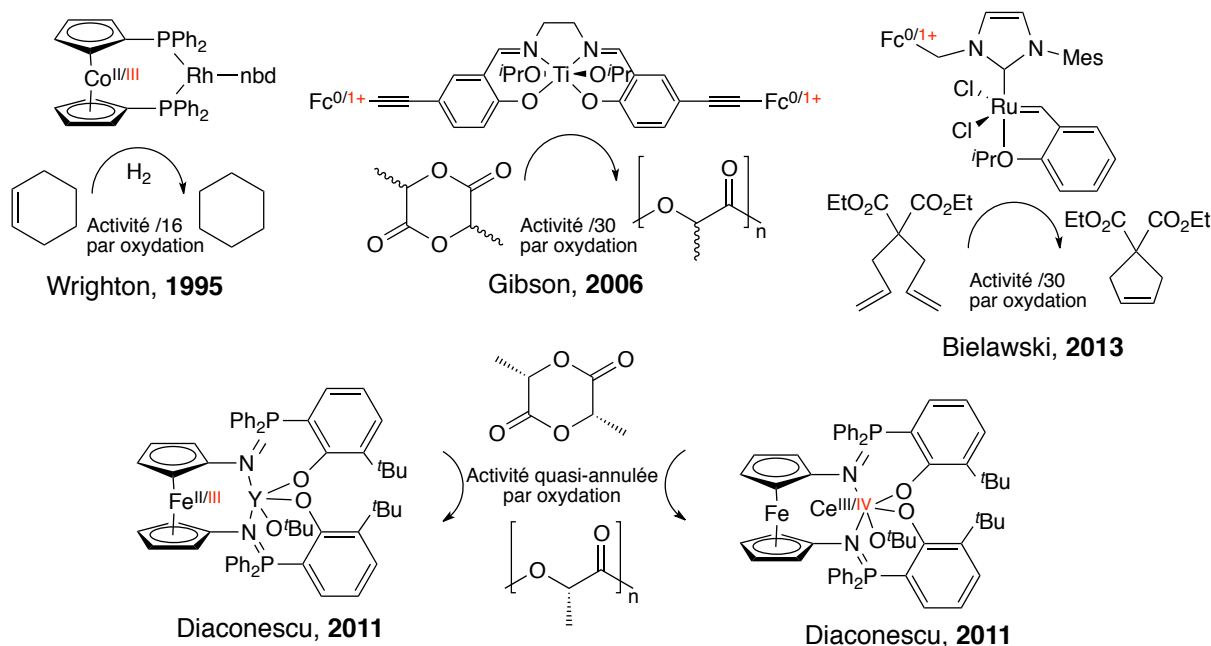


Schéma 119 - Exemples de catalyses rédox-commutables

Plus récemment le groupe de P. L. Diaconescu a introduit un ligand symétrique iminophosphorane-phénolates séparé par un ferrocène. L'activité catalytique de son complexe d'yttrium pour la polymérisation du *L*-lactide peut quasiment être stoppée lors de l'oxydation du catalyseur.⁸⁶ Cette oxydation est bien évidemment centrée sur le ferrocène dans ce cas, l'yttrium ne possédant pas de couple rédox accessible. La situation est plus ambiguë lors de l'utilisation d'un complexe de cérium(III) dont l'activité catalytique est quasiment annulée lors de l'oxydation de l'édifice.⁸⁷ Dans ce cas, une étude Mössbauer permet d'assurer que la chute d'activité du complexe est causée par l'oxydation du cérium(III) en cérium(IV) et non pas l'oxydation d'une unité rédox non impliquée dans la catalyse.

Au regard de ces éléments le comportement hémilabile commutable de \mathbf{L}^{Ph} peut être intéressant : à l'image du dernier exemple de P. L. Diaconescu, l'activité catalytique de $[\mathbf{L}^{\text{Ph}}\text{CuBr}]$ pourrait être arrêtée par oxydation en cuivre(II), l'effet pinceur conférant alors à cette espèce une protection stérique. Pour explorer cela, la réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire a été sélectionnée. Les résultats sont présentés à la Figure 34.

La formation du triazole est rapide même dans ces conditions diluées et conduit à une conversion d'environ 75 % après 20 minutes de réaction. L'addition d'hexafluorophosphate de ferrocénium conduit alors à une coloration verte et l'arrêt de toute conversion. Cet état est maintenu pendant 3h. Durant cette période la conversion en triazole n'évolue pas. Après quoi, du cobaltocène est ajouté afin de régénérer l'espèce de cuivre(I). Dès lors, la conversion en triazole reprend et conduit à une conversion totale en 50 minutes à partir de l'ajout du réducteur.

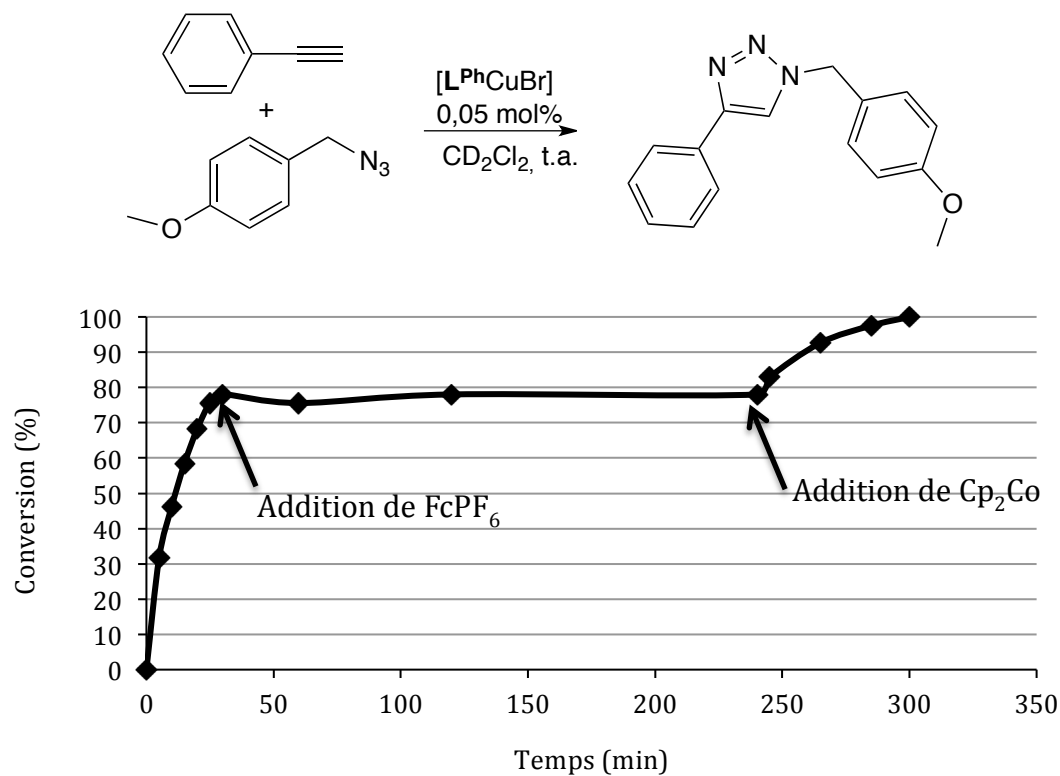


Figure 34 - Evolution de la conversion en triazole au cours du temps.

$[L^{Ph}CuBr]$ est donc un catalyseur rédox-commutable pour la réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire d'azoture organique sur un alcyne. Pour autant la réaction étant très rapide, la mesure des constantes de vitesse est difficile avec ces données et ne permet pas de déterminer si l'activité du catalyseur est détériorée après le cycle oxydation/réduction.

IV. Conclusions et perspectives

Une nouvelle famille de ligands pinceurs iminophosphoranes symétriques a été synthétisée, la chimie de coordination de ces ligands, et plus particulièrement L^{Ph} s'avère vaste et riche, les particularités électroniques de la liaison iminophosphorane ne rendent pas toujours l'arrangement *mériodional* favorable et conduisent à une hémilabilité du ligand. Dans le cas du cuivre, la labilité du ligand est dépendante du degré d'oxydation du métal et permet de conduire à une catalyse rédox-commutable. L'étude des réactions catalysées par $[L^{Ph}CuBr_2]$ pourrait conduire au développement d'un catalyseur rédox-commutable pouvant catalyser des réactions orthogonales.

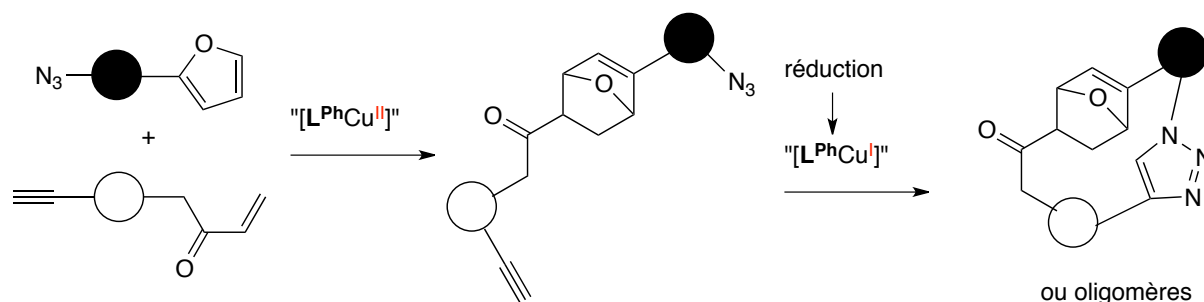


Schéma 120 - Possibles réactions orthogonales catalysées par un complexe rédox-commutable

Par exemple, si le complexe $[L^{Ph}CuBr_2]$ catalyse des réactions de Diels-Alder, celle-ci pourrait être couplée à une réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire pour conduire à la formation d'oligomères ou de produit cyclique comme illustré au Schéma 120.

L'étude magnétique du complexe $[L^{Ph}CoBr_2]$ a mis en évidence des propriétés intéressantes, la présence d'un bras libre dans une telle structure peut laisser imaginer la formation d'édifice supramoléculaire présentant des propriétés magnétiques intéressantes. Les ligands iminophosphoranes présentant une grande affinité pour les lanthanides, la formation de complexes hétéronucléaires d-f pourrait être envisageable (Schéma 121).

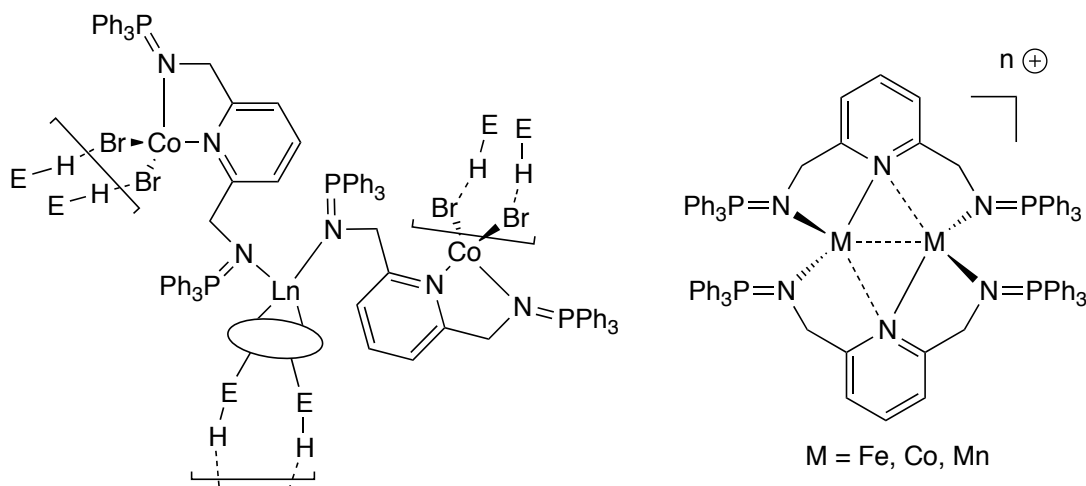


Schéma 121 - Structures possibles pouvant présenter des propriétés magnétiques intéressantes

En particulier l'incorporation d'un ligand ancillaire comportant des donneurs de liaisons H pourrait conduire à la formation de polymères de coordination à l'état solide dont les propriétés magnétiques seraient surement intéressantes.

De plus la formation quasi systématique d'une structure dimérique stable en présence d'anions non coordinants a été mise en évidence pour les métaux d^{10} . Si une telle géométrie peut être conservée avec des métaux tels que le cobalt, le fer ou le manganèse, des comportements magnétiques non communs peuvent être espérés (Schéma 121).

V. Bibliographie

- (1) Sgro, M. J.; Stephan, D. W. *Dalton Trans.* **2011**, 40 (11), 2419–2421.
- (2) Spencer, L. P.; Altwer, R.; Wei, P.; Gelmini, L.; Gauld, J.; Stephan, D. W. *Organometallics* **2003**, 22 (19), 3841–3854.
- (3) Bräse, S.; Gil, C.; Knepper, K.; Zimmermann, V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44 (33), 5188–5240.
- (4) Komine, N.; Buell, R. W.; Chen, C.-H.; Hui, A. K.; Pink, M.; Caulton, K. G. *Inorg. Chem.* **2014**, 53 (3), 1361–1369.
- (5) Ouizem, S.; Rosario-Amorin, D.; Dickie, D. A.; Paine, R. T.; Bettencourt-Dias, A. de; Hay, B. P.; Podair, J.; Delmau, L. H. *Dalton Trans.* **2014**, 43 (22), 8368–8386.
- (6) Sawicki, M.; Lecercle, D.; Grillon, G.; Le Gall, B.; Sérandour, A.-L.; Poncy, J.-L.; Bailly, T.; Burgada, R.; Lecouvey, M.; Challeix, V.; Leydier, A.; Pellet-Rostaing, S.; Ansoborlo, E.; Taran, F. *Eur. J. Med. Chem.* **2008**, 43 (12), 2768–2777.
- (7) Su, H.; Wu, C.; Zhu, J.; Miao, T.; Wang, D.; Xia, C.; Zhao, X.; Gong, Q.; Song, B.; Ai, H. *Dalton Trans.* **2012**, 41 (48), 14480–14483.
- (8) Abada, S.; Lecointre, A.; Elhabiri, M.; Charbonnière, L. J. *Dalton Trans.* **2010**, 39 (38), 9055–9062.
- (9) Brotherton, W. S.; Guha, P. M.; Phan, H.; Clark, R. J.; Shatruck, M.; Zhu, L. *Dalton Trans.* **2011**, 40 (14), 3655–3665.
- (10) Thomas, J. R.; Liu, X.; Hergenrother, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127 (36), 12434–12435.
- (11) Alvarez, S. G.; Alvarez, M. T. *Synthesis* **1997**, 1997 (04), 413–414.
- (12) Staudinger, H.; Meyer, J. *Helv. Chim. Acta* **1919**, 2 (1), 635–646.
- (13) Fortman, G. C.; Captain, B.; Hoff, C. D. *Inorg. Chem.* **2009**, 48 (5), 1808–1810.
- (14) Transition metal P-N complexes as polymerization catalysts. EP2641909 (A1), September 25, 2013.
- (15) Kasani, A.; McDonald, R.; Cavell, R. G. *Chem. Commun.* **1999**, 1993–1994.
- (16) Wei, P.; Stephan, D. W. *Organometallics* **2002**, 21 (6), 1308–1310.
- (17) Klemps, C.; Buchard, A.; Houdard, R.; Auffrant, A.; Mézailles, N.; Goff, X. F. L.; Ricard, L.; Saussine, L.; Magna, L.; Floch, P. L. *New J. Chem.* **2009**, 33 (8), 1748–1752.
- (18) Piguet, C. *J. Chem. Educ.* **1997**, 74 (7), 815.
- (19) Schubert, E. M. *J. Chem. Educ.* **1992**, 69 (1), 62.
- (20) Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Barra, A. L.; Brunel, L. C.; Guillot, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113 (15), 5873–5874.
- (21) Power, P. P. *Chem Rev* **2012**, 112 (6), 3482–3507.
- (22) Ni, C.; Stich, T. A.; Long, G. J.; Power, P. P. *Chem. Commun.* **2010**, 46 (25), 4466–4468.
- (23) Zadrozny, J. M.; Telser, J.; Long, J. R. *Polyhedron* **2013**, 64, 209–217.
- (24) Fukui, M.; Itoh, K.; Ishii, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, 48 (7), 2044–2046.
- (25) Imhoff, P.; Elsevier, C. J.; Stam, C. H. *Inorganica Chim. Acta* **1990**, 175 (2), 209–216.
- (26) Chan, K. T. K.; Spencer, L. P.; Masuda, J. D.; McCahill, J. S. J.; Wei, P.; Stephan, D. W. *Organometallics* **2004**, 23 (3), 381–390.
- (27) Morale, F.; Date, R. W.; Guillon, D.; Bruce, D. W.; Finn, R. L.; Wilson, C.; Blake, A. J.; Schröder, M.; Donnio, B. *Chem. – Eur. J.* **2003**, 9 (11), 2484–2501.
- (28) Hao, P.; Zhang, S.; Sun, W.-H.; Shi, Q.; Adewuyi, S.; Lu, X.; Li, P. *Organometallics* **2007**, 26 (9), 2439–2446.

- (29) Sun, W.-H.; Wang, K.; Wedeking, K.; Zhang, D.; Zhang, S.; Cai, J.; Li, Y. *Organometallics* **2007**, 26 (19), 4781–4790.
- (30) Gao, R.; Zhang, M.; Liang, T.; Wang, F.; Sun, W.-H. *Organometallics* **2008**, 27 (21), 5641–5648.
- (31) Kannan, S.; James, A. J.; Sharp, P. R. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 345, 8–14.
- (32) Wingerter, S.; Gornitzka, H.; Bertrand, G.; Stalke, D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1999 (1), 173–178.
- (33) Straub, B. F.; Rominger, F.; Hofmann, P. *Chem. Commun.* **2000**, 1611–1612.
- (34) Shishkov, I. V.; Rominger, F.; Hofmann, P. *Organometallics* **2009**, 28 (4), 1049–1059.
- (35) Panda, T. K.; Roesky, P. W.; Larsen, P.; Zhang, S.; Wickleder, C. *Inorg. Chem.* **2006**, 45 (18), 7503–7508.
- (36) Ma, G.; Ferguson, M. J.; McDonald, R.; Cavell, R. G. *Organometallics* **2010**, 29 (19), 4251–4264.
- (37) Reetz, M. T.; Bohres, E. *Chem. Commun.* **1998**, 935–936.
- (38) Badiei, Y. M.; Krishnaswamy, A.; Melzer, M. M.; Warren, T. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128 (47), 15056–15057.
- (39) Le Gall, B.; Conan, F.; Cosquer, N.; Kerbaol, J.-M.; Kubicki, M. M.; Vigier, E.; Le Mest, Y.; Sala Pala, J. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 324 (1–2), 300–308.
- (40) Vedernikov, A. N.; Wu, P.; Huffman, J. C.; Caulton, K. G. *Inorganica Chim. Acta* **2002**, 330 (1), 103–110.
- (41) Van der Vlugt, J. I.; Pidko, E. A.; Bauer, R. C.; Gloaguen, Y.; Rong, M. K.; Lutz, M. *Chem. – Eur. J.* **2011**, 17 (14), 3850–3854.
- (42) Sandström, J. *Dynamic NMR Spectroscopy*; Academic Press: London, 1982.
- (43) Eyring, H. *J. Chem. Phys.* **1935**, 3 (2), 107–115.
- (44) Evans, M. G.; Polanyi, M. *Trans. Faraday Soc.* **1935**, 31, 875–894.
- (45) Grimme, S. *J. Comput. Chem.* **2006**, 27 (15), 1787–1799.
- (46) Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7 (18), 3297–3305.
- (47) Miertuš, S.; Scrocco, E.; Tomasi, J. *Chem. Phys.* **1981**, 55 (1), 117–129.
- (48) Braga, A. A. C.; Ujaque, G.; Maseras, F. *Organometallics* **2006**, 25 (15), 3647–3658.
- (49) Merbach, A. E. *Pure Appl. Chem.* **1982**, 54 (8), 1479–1493.
- (50) Merbach, A. E. *Pure Appl. Chem.* **1987**, 59 (2), 161–172.
- (51) Helm, L.; Merbach, A. E. *Chem. Rev.* **2005**, 105 (6), 1923–1960.
- (52) Petrovic, D.; Bannenberg, T.; Randoll, S.; Jones, P. G.; Tamm, M. *Dalton Trans.* **2007**, 2812–2822.
- (53) Van der Vlugt, J. I.; Pidko, E. A.; Vogt, D.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Meetsma, A. *Inorg. Chem.* **2008**, 47 (11), 4442–4444.
- (54) Barrett, B. J.; Iluc, V. M. *Inorg. Chem.* **2014**, 53 (14), 7248–7259.
- (55) Sculfort, S.; Braunstein, P. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40 (5), 2741–2760.
- (56) Piguet, C.; Bernardinelli, G.; Williams, A. F. *Inorg. Chem.* **1989**, 28 (15), 2920–2925.
- (57) Johnson Jr., C. S. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1999**, 34 (3–4), 203–256.
- (58) Li, D.; Kagan, G.; Hopson, R.; Williard, P. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (15), 5627–5634.
- (59) Schröder, F.; Tugny, C.; Salanouve, E.; Clavier, H.; Giordano, L.; Moraleda, D.; Gimbert, Y.; Mouriès-Mansuy, V.; Goddard, J.-P.; Fensterbank, L. *Organometallics* **2014**, 33 (15), 4051–4056.
- (60) Raducan, M.; Rodríguez-Esrich, C.; Cambeiro, X. C.; Escudero-Adán, E. C.; Pericàs, M. A.; Echavarren, A. M. *Chem. Commun.* **2011**, 47 (17), 4893–4895.
- (61) Tang, S.; Monot, J.; El-Hellani, A.; Michelet, B.; Guillot, R.; Bour, C.; Gandon, V. *Chem. – Eur. J.* **2012**, 18 (33), 10239–10243.

- (62) Cao, T.-P.-A.; Nocton, G.; Ricard, L.; Le Goff, X. F.; Auffrant, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (5), 1368–1372.
- (63) Turner, S. A.; Remillard, Z. D.; Gijima, D. T.; Gao, E.; Pike, R. D.; Goh, C. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (20), 10762–10773.
- (64) Guo, X.-X.; Gu, D.-W.; Wu, Z.; Zhang, W. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (3), 1622–1651.
- (65) Hickman, A. J.; Sanford, M. S. *Nature* **2012**, *484*, 177–185.
- (66) Evano, G.; Blanchard, N.; Toumi, M. *Chem. Rev.* **2008**, *108* (8), 3054–3131.
- (67) Afanasiev, V. V.; Beletskaya, I. P.; Kazankova, M. A.; Efimova, I. V.; Antipin, M. U. *Synthesis* **2003**, 2835–2838.
- (68) Beletskaya, I. P.; Afanasiev, V. V.; Kazankova, M. A.; Efimova, I. V. *Org. Lett.* **2003**, *5* (23), 4309–4311.
- (69) Bernoud, E.; Alayrac, C.; Delacroix, O.; Gaumont, A.-C. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (11), 3239–3241.
- (70) Kondoh, A.; Yorimitsu, H.; Oshima, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (13), 4099–4104.
- (71) Lebel, H.; Marcoux, J.-F.; Molinaro, C.; Charette, A. B. *Chem. Rev.* **2003**, *103* (4), 977–1050.
- (72) Kirmse, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42* (10), 1088–1093.
- (73) Fructos, M. R.; Belderrain, T. R.; Nicasio, M. C.; Nolan, S. P.; Kaur, H.; Díaz-Requejo, M. M.; Pérez, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (35), 10846–10847.
- (74) Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40* (11), 2004–2021.
- (75) Moses, J. E.; Moorhouse, A. D. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36* (8), 1249–1262.
- (76) Díez-González, S. *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1* (2), 166–178.
- (77) García-Álvarez, J.; Díez, J.; Gimeno, J. *Green Chem.* **2010**, *12* (12), 2127–2130.
- (78) García-Álvarez, J.; Díez, J.; Gimeno, J.; Suárez, F. J.; Vincent, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 5854–5863.
- (79) Díez-González, S.; Correa, A.; Cavallo, L.; Nolan, S. P. *Chem. – Eur. J.* **2006**, *12* (29), 7558–7564.
- (80) Díez-González, S.; Escudero-Adán, E. C.; Benet-Buchholz, J.; Stevens, E. D.; Slawin, A. M. Z.; Nolan, S. P. *Dalton Trans.* **2010**, *39* (32), 7595–7606.
- (81) Sau, S. C.; Roy, S. R.; Sen, T. K.; Mullangi, D.; Mandal, S. K. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355* (14–15), 2982–2991.
- (82) Lal, S.; Díez-González, S. *J. Org. Chem.* **2011**, *76* (7), 2367–2373.
- (83) Lorkovic, I. M.; Duff, R. R.; Wrighton, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (12), 3617–3618.
- (84) Arumugam, K.; Varnado, C. D.; Sproules, S.; Lynch, V. M.; Bielawski, C. W. *Chem. – Eur. J.* **2013**, *19* (33), 10866–10875.
- (85) Gregson, C. K. A.; Gibson, V. C.; Long, N. J.; Marshall, E. L.; Oxford, P. J.; White, A. J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (23), 7410–7411.
- (86) Broderick, E. M.; Guo, N.; Vogel, C. S.; Xu, C.; Sutter, J.; Miller, J. T.; Meyer, K.; Mehrkhodavandi, P.; Diaconescu, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (24), 9278–9281.
- (87) Broderick, E. M.; Guo, N.; Wu, T.; Vogel, C. S.; Xu, C.; Sutter, J.; Miller, J. T.; Meyer, K.; Cantat, T.; Diaconescu, P. L. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (35), 9897–9899.

Troisième Chapitre

Ligands iminophosphoranes pinceurs à
cœur lutidine : coordination aux éléments f

I. Introduction à la chimie des lanthanides et des actinides de basse valence

Les lanthanides et les actinides constituent l'ensemble des éléments comportant une sous couche électronique f en cours de remplissage (4f pour les lanthanides et 5f pour les actinides), on parle donc d'éléments f pour les désigner plus généralement. Même si les comportements peuvent légèrement différer entre ces deux familles, ils présentent des propriétés atomiques similaires qui sont brièvement rappelées par la suite.

1. Atomistique des éléments f

Les lanthanides (Ln, Figure 35) sont les éléments compris entre le lanthane ($Z = 57$) et le lutécium ($Z = 71$). Naturellement, ils possèdent tous un isotope stable, mis à part le prométhium (Pm, $Z = 61$) dont l'ensemble des isotopes est radioactif. À l'état élémentaire, ils ont une configuration électronique $[\text{Xe}] 6s^2 5d^m 4f^n$ ($0 \leq n \leq 14$; $m = 1$ pour La, Gd et Lu, 0 pour le reste).

Lanthanides	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
Actinides	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Figure 35 - Les lanthanides et les actinides dans la classification périodique

Les actinides (An, Figure 35) sont les éléments compris entre l'actinium ($Z = 89$) et le lawrencium ($Z = 103$), ces noyaux ne possèdent aucun isotope stable et sont donc tous radioactifs. On distingue généralement les actinides légers (Ac, Th, Pa, U), naturellement présents dans la croûte terrestre (Ac et Pa sont présents à l'état de trace et sont issus de la désintégration de l'uranium 235 et 238), et les transuraniens (plus lourds que l'uranium) qui sont des noyaux artificiels obtenus par captures neutroniques et possédant généralement des demi-vies courtes. Leur configuration électronique à l'état élémentaire est $[\text{Rn}] 7s^2 6d^m 5f^n$ ($0 \leq n \leq 14$; $m = 0, 1$ ou 2). La chimie de coordination des transuraniens n'est que peu développée, cela est dû à des demi-vies extrêmement courtes et/ou une très forte radioactivité.¹ Pour les mêmes raisons, il n'existe que peu de chimie autour de l'actinium et du protactinium. La plupart des études traitant de la chimie de coordination des actinides se concentrent autour de l'uranium,² dont l'isotope 238 possède une demi-vie de 4,5 milliards d'années. Le thorium, dont l'isotope 232 a une demi-vie de 14,1 milliards d'années, a aussi fait l'objet, dans une moindre mesure, d'études approfondies.³⁻⁵ Ces deux derniers noyaux sont par ailleurs des faibles émetteurs α rendant leurs études possibles dans les conditions de sécurité adaptées. La chimie du thorium n'ayant pas été abordée expérimentalement dans le cadre de cette thèse, seul le cas de l'uranium sera traité dans la suite de cette introduction.

Les actinides et les lanthanides étant des éléments lourds, les effets relativistes subis par les électrons (principalement de cœur) ne sont plus négligeables⁶ et expliquent, en partie, la faible extension radiale des orbitales 4f et 5f en cours de remplissage. Celles-ci se retrouvent ainsi enfouies dans le nuage électronique comme présenté à la Figure 36 (gauche).⁷ Ces effets relativistes participent (à hauteur de 10 %⁸) à un autre phénomène caractéristique des éléments f : la contraction des lanthanides et des actinides. Même si une contraction des rayons ioniques lors de l'accroissement du numéro atomique peut être observée dans l'ensemble de la classification périodique, ce phénomène est particulièrement marqué pour les éléments f (Figure 36 - droite). Bien que la description théorique de ce phénomène soit ardue,⁹ en première approche, le modèle de Slater permet d'expliquer qualitativement cette contraction. En effet, les électrons f possèdent une faible constante d'écrantage, ainsi le remplissage progressif de la sous-couche f ne conduit qu'à une très faible augmentation de l'écrantage du noyau quand la charge de celui-ci augmente linéairement. Les sous-couches extérieures s et p se trouvent donc plus fortement attirées par l'accroissement de la charge du noyau et conduisent donc à une diminution du rayon ionique.

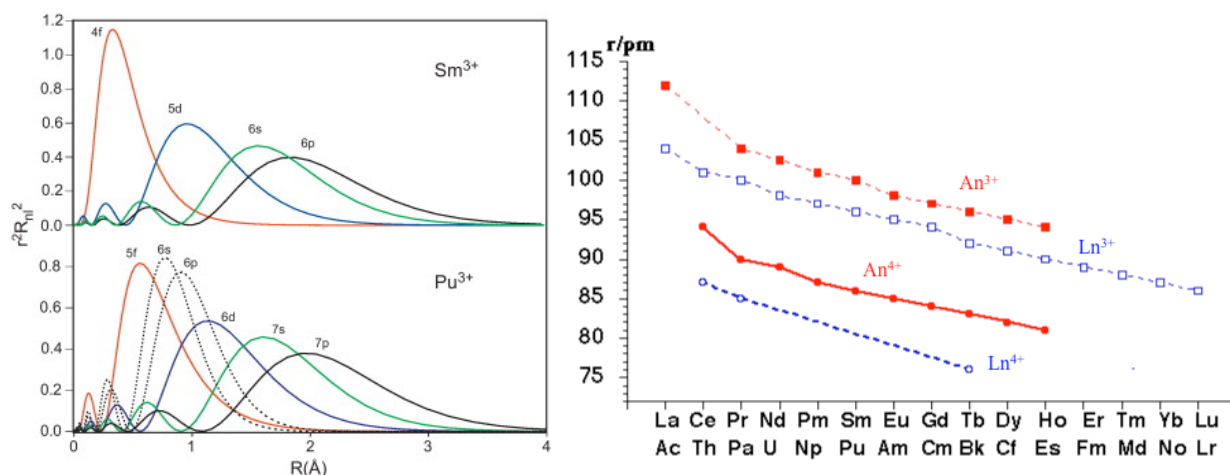


Figure 36 - Extension radiale des orbitales du samarium(III) et du plutonium(III)⁷ et contraction des lanthanides et des actinides (rayons ioniques)

Ainsi, une étude de K. N. Raymond sur une famille de complexes de lanthanides isostructuraux permet de conclure à la nature quadratique du phénomène (*i.e.* décroissance du rayon suivant un loi polynomiale an^2+bn+c , où n représente le nombre d'électrons f) comme prédit par le modèle de Slater.¹⁰

Enfin, les lanthanides sont aussi appelés « terres rares », ce terme n'est pas lié à une faible abondance naturelle¹¹ mais plutôt au fait que la séparation de ces métaux est difficile et que leurs découvertes fut tardive (principalement au cours du 19^{ème} siècle). En effet, le cérium (le plus abondant) est présent à hauteur de 60 ppm dans la croûte terrestre. À titre de comparaison, le zinc et le nickel sont présents dans des concentrations similaires (65 ppm et 56 ppm respectivement). Le thulium (le moins abondant : 300 ppb) est 4 fois plus abondant que l'argent, 120 fois plus que l'or, 750 fois plus que le platine ou le palladium ou encore 6000 fois plus que l'iridium et le rhodium. L'uranium (1,7 ppm) est quant à lui presque aussi abondant que l'étain (2,3 ppm) et est présent à une concentration de 3,3 $\mu\text{g.L}^{-1}$ dans l'eau de mer.¹²

2. Conséquences sur la chimie de coordination

Ces métaux étant fortement réducteurs, les lanthanides sont presque exclusivement présents à l'état d'oxydation (III) naturellement, à l'exception du cérium dont l'état d'oxydation (IV) est aussi présent en solution aqueuse, ils adoptent ainsi une configuration électronique $[\text{Xe}] 6s^0 5d^0 4f^n$ ($0 \leq n \leq 14$). L'uranium est présent, quant à lui, à l'état naturel, sous la forme du cation uranyle (UO_2^{2+}), possédant une configuration électronique $[\text{Rn}] 7s^0 6d^0 5f^0$. Comme décrits plus loin, il existe pourtant d'autres états d'oxydation accessibles, l'uranium pouvant être isolé entre l'état d'oxydation 2 et 6 ; les lanthanides étant aussi observés à l'état divalent.

L'enfouissement des orbitales de valence f (particulièrement marqué pour les lanthanides, Figure 36) tend à limiter fortement, voire annihiler, les interactions d'ordre orbitalaire rencontrées avec les métaux de transition. En première approche, ce sont donc principalement des interactions stériques et électrostatiques qui gouvernent la chimie de coordination des éléments f. Ceci, combiné au large rayon ionique de ces métaux conduit à des nombres de coordination très élevés allant jusqu'à 9 pour les lanthanides et 10 pour les actinides.¹³ À l'inverse, des ligands fortement encombrés permettent d'atteindre des nombres de coordination très faibles allant jusqu'à 2.¹⁴ Par ailleurs la contraction des lanthanides joue un rôle sur la solvation des différents cations, ainsi cristallographiquement une rupture au niveau du gadolinium (« *gadolinium break* ») est observée dans les complexes homoleptiques d'eau par un passage d'un nombre de coordination 9 à 8. Plus récemment, des mesures de spectroscopie EXAFS ont mis en évidence que cette discontinuité n'était pas si brutale mais montrent tout de même une diminution du nombre d'hydratation moyen de 9 à 8,2 entre le lanthane et le lutécium.¹⁵

Enfin, les éléments f sont des métaux fortement électropositifs,¹⁶ de puissant acide de Lewis¹⁷ et très oxophiles.¹⁸ Ce sont donc des acides durs dans le cadre de théorie HSAB et donc à même d'interagir avec des bases dures telles que les iminophosphoranes par exemple.

3. Etat de basse valence des lanthanides et de l'uranium

a. Les lanthanides divalents : extension progressive

Bien que les lanthanides soient presque exclusivement présents à l'état d'oxydation (III), ce dernier n'est pas le seul accessible. En effet, en observant les potentiels de réduction calculés pour l'ensemble des lanthanides (Figure 37),¹⁹ il apparaît clairement que l'euprimum et l'ytterbium possède un état divalent facilement accessible. En effet, lors de leurs réductions ils se conforment à la règle de Klechkowski en remplissant, respectivement, à moitié ou totalement leurs sous-couche 4f. Enfin le samarium(II), avec une configuration $[\text{Xe}] 4f^6$, est beaucoup plus réducteur mais atteignable facilement en solution (- 1,55 V vs. NHE en comparaison de - 1,15 V pour l'ytterbium et - 0,35 V pour l'euprimum). À la fin des années 1980, ces trois métaux étaient les seuls lanthanides divalent (dits

« classiques ») dont des complexes stables en solution étaient connus. Des synthèses en phase solide ayant été décrites pour d'autres dihalogénures de lanthanides.²⁰

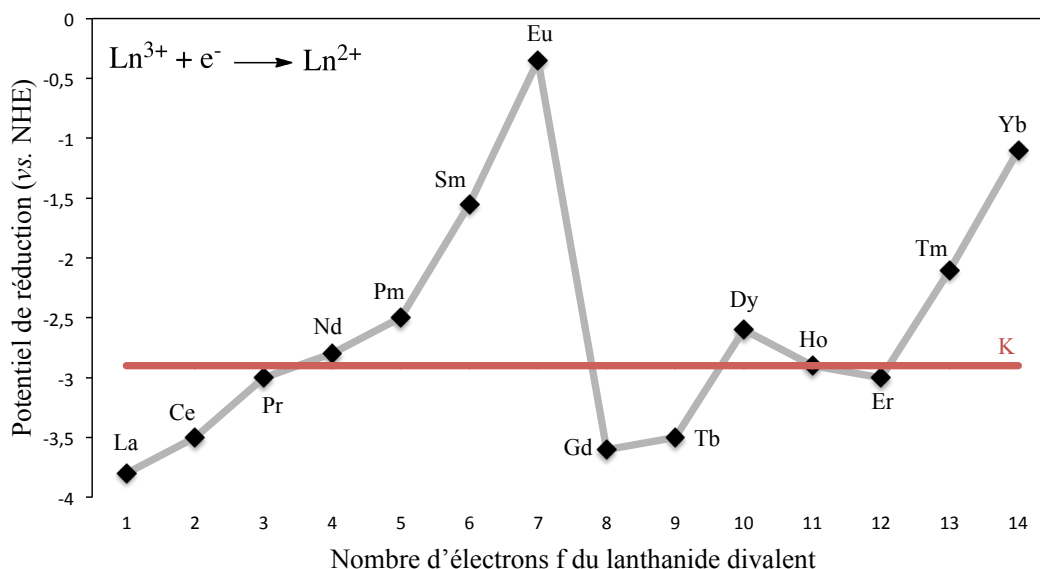


Figure 37 - Potentiels de réduction calculés des différents lanthanides et du potassium

À la fin des années 1990, le groupe de M. N. Bochkarev a décrit une nouvelle synthèse, plus douce, de différents lanthanides divalents (Tm, Dy, Nd).²¹ Par la suite, les premiers exemples de complexes moléculaires de lanthanides divalents « non classiques » ont alors été publiés conjointement ou non par les groupes de M. N. Bochkarev et W. J. Evans (Schéma 138).²²⁻²⁴

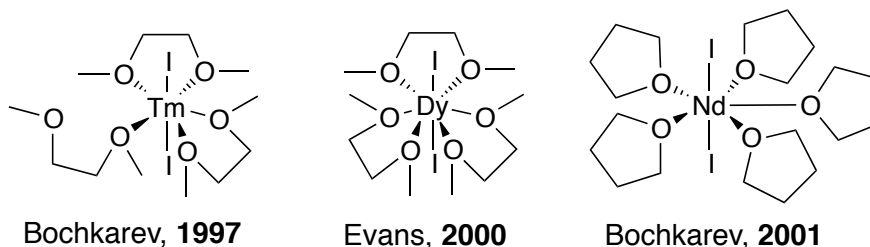


Schéma 122 - Lanthanides divalents "non classiques"

Ces trois nouveaux lanthanides divalents ne s'avèrent stables que pour quelques heures/jours en solvant étheré et à faible température (- 40°C) et s'attaquent ensuite directement au solvant. Pour autant, ces trois nouvelles espèces représentent une extension majeure de la famille des lanthanides divalents. Il est intéressant de noter qu'à l'exception du prométhéum, dont la radioactivité limite l'étude, les six lanthanides divalents présentés se situent au dessus du potentiel de réduction du potassium, laissant imaginer que les autres sont inaccessibles ou trop réactifs pour être isolés en solution.

Pourtant très récemment, le groupe de W. J. Evans a mis en évidence que l'ensemble des lanthanides pouvait être obtenu à l'état divalent. En reprenant et en adaptant un système de ligand développés par M. F. Lappert,²⁵ W. J. Evans a pu synthétiser et caractériser 13 complexes de lanthanides réduits (le prométhéum n'ayant pas été étudié car radioactif).²⁶⁻²⁸ En effet la réduction du complexe hétéroleptique trivalent par le potassium fonctionne dans tout les cas et permet d'isoler des complexes

réduits possédant des stabilités variables mais suffisantes pour leurs caractérisations cristallographiques (Schéma 123).

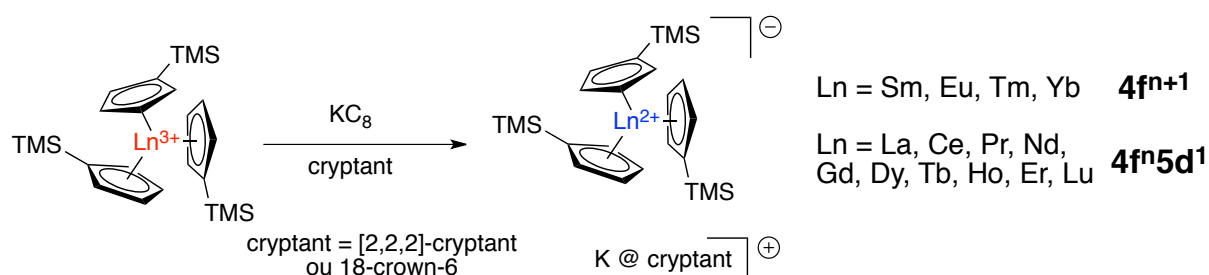


Schéma 123 - Extension de l'état divalent à l'ensemble des lanthanides

Comme l'avait mis en évidence M. F. Lappert dans le cas du lanthane ; une étude structurale, spectroscopique et théorique a permis à W. J. Evans de montrer que la réduction conduisait en réalité à la promotion d'un électron dans l'orbitale 5d du métal et ce pour l'ensemble des lanthanides à l'exception du samarium, de l'euprium, du thulium et de l'ytterbium pour lesquels la réduction reste localisée sur les orbitales 4f.²⁷

En conclusion, l'ensemble des lanthanides divalents est accessible à l'état de complexe moléculaire. Les trois lanthanides classiques (Sm, Eu et Yb) sont simples d'accès et connus depuis plusieurs décennies. Au début des années 2000, les premières caractérisations structurales de complexes de lanthanides non classiques ont vu le jour (Tm, Dy, Nd). Enfin l'utilisation d'un jeu de ligand approprié a permis de compléter la série plus récemment. Cette dernière étude met en évidence que le thulium est à rapprocher des lanthanides divalents classiques dans le sens où sa réduction est centrée sur ses orbitales 4f. Ensuite, les autres lanthanides sont réductibles mais par l'intermédiaire d'une orbitale 5d. Enfin, il semble que le dysprosium et le néodyme forment des cas intermédiaires pouvant se situer dans une situation ou dans l'autre en fonction du jeu de ligand.

b. Les lanthanides divalents : réactivité organique

Le fort potentiel de réduction des lanthanides divalents et plus particulièrement du samarium(II) constitue un atout en chimie organique comme l'a mis en évidence H. B. Kagan dans les années 1980.²⁹ Initialement c'est le diiodure de samarium qui a attiré la plus grande attention, principalement grâce à une synthèse simple et un coût moindre. Aujourd'hui de nombreux réactifs ont été développés à partir de ce système initial. La substitution des iodes par des bromures ou des chlorures permet d'abaisser progressivement le potentiel de réduction de - 0,98 V pour le SmI_2 (vs. SCE, THF) à - 1,78 V pour le SmCl_2 . L'ajout d'adjuvant tel que de l'eau, des amines ou un co-solvant comme l'hexaméthylphosphoramide (HMPA) permet aussi de moduler finement le potentiel de réduction et d'atteindre ainsi des niveaux de sélectivité sans précédent pour ce type de réducteur.³⁰ En effet l'intérêt majeur du samarium(II) en synthèse organique réside dans une très grande chemio/diastéreo-sélectivité ainsi qu'une excellente tolérance de nombreux groupes fonctionnels non protégés. Enfin, ce réactif peut initier des réactions à un ou deux électrons et/ou en cascade, rendant ce réducteur particulièrement utile en chimie fine pour créer rapidement de la complexité moléculaire. Il

existe de nombreuses revues³⁰⁻³³ et ouvrages³⁴ traitant du sujet mais quelques exemples significatifs sont présentés au Schéma 124.

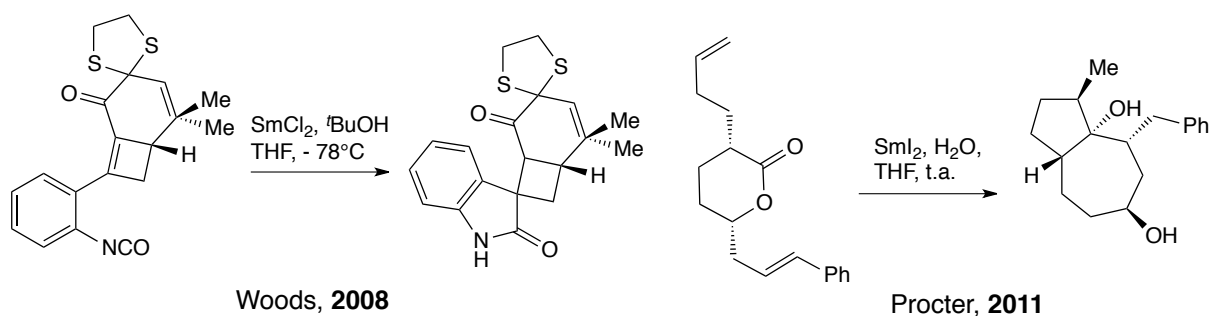


Schéma 124 - Exemples de réactions réalisées grâce au samarium(II)

L'exemple du groupe de J. L. Wood^{35,36} dans le cadre de la synthèse de la Welwitindolinone A isonitrile met en évidence la grande chimiosélectivité du dichlorure de samarium qui n'active que l'isocyanate et non pas le groupement carbonyle. La cyclisation ne s'effectue ensuite que sur l'un des alcènes tout en sauvegardant la fonction thioacétal. En 2011, le groupe de D. J. Procter a montré que le diiodure de samarium en présence d'eau conduisait à la cyclisation réductive en cascade de lactones.³⁷ Le samarium transférant un électron sur la lactone, induisant une première puis une seconde cyclisation, conduisant à un produit bicyclique avec une excellente sélectivité.

Le samarium divalent permet donc d'effectuer de nombreuses réactions mais son potentiel de réduction n'est pas suffisant pour induire certaines réactions telle que la réaction de Barbier entre une cétone et un chlorure d'alkyle. Dans ce cas, l'usage du thulium, du dysprosium ou du néodyme permet d'effectuer la réaction en quelques minutes, voir quelques secondes, même à très basse température (Schéma 125).^{23,38,39}

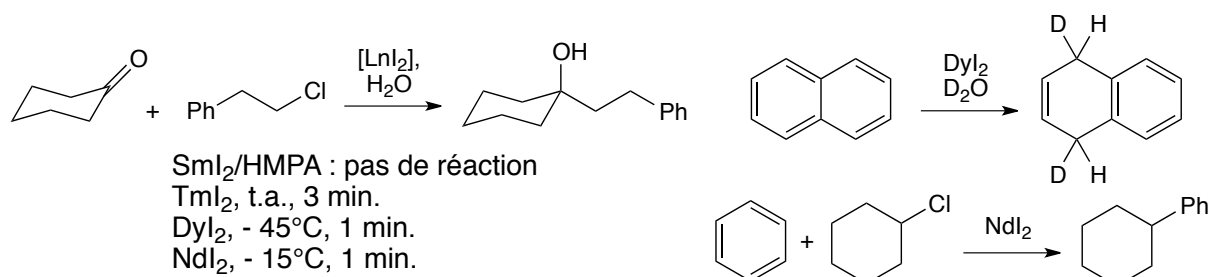


Schéma 125 - Réactions réalisées à l'aide de lanthanides divalents non classiques

La rapidité de ces réactions, même à très basse température, met en exergue le très fort pouvoir de réduction du diiodure de dysprosium et de néodyme. Ceci se vérifie aussi par la possibilité d'effectuer la réduction de Birch du naphthalène, normalement réalisée à l'aide de métaux alcalins.²³ Enfin, le diiodure de néodyme s'avère capable d'induire le couplage entre des chlorures d'alkyles et le benzène (solvant) par un mécanisme s'apparentant à une réaction de Friedel-Crafts selon les auteurs.⁴⁰

En conclusion, les lanthanides divalents s'avèrent être des réactifs puissants et tolérants en chimie organique en permettant d'obtenir une gamme, quasi continue, de composés possédants des potentiels de réduction allant de - 0,35 V (EuI₂) à - 2,8 V (NdI₂).

c. Les lanthanides divalents : chimie organométallique et réactivité

La chimie organométallique des lanthanides s'est d'abord développée dans les années 1950 lors de l'étude du ligand cyclopentadiényle par G. Wilkinson avec la synthèse des complexes $[\text{Cp}_3\text{Ln}]$.⁴¹ Puis, suivant les progrès de cette chimie, E. O. Fischer^{42,43} et E. W. Gillow⁴⁴ ont décrit les synthèses des complexes divalents $[\text{Cp}_2\text{Ln}]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Yb}$ et Sm). Pourtant ces composés étant très peu solubles et les travaux n'étant pas centrés sur l'aspect divalent du métal, ils ne furent pas étudiés plus en avant. C'est dans les années 1980, avec la synthèse des complexes $[\text{Cp}^*_2\text{Ln}(\text{THF})_n]$ ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Eu}, \text{Sm}$) par R. A. Andersen⁴⁵ et W. J. Evans⁴⁶ que l'étude organométallique des lanthanides divalents (Schéma 126) a été relancée.

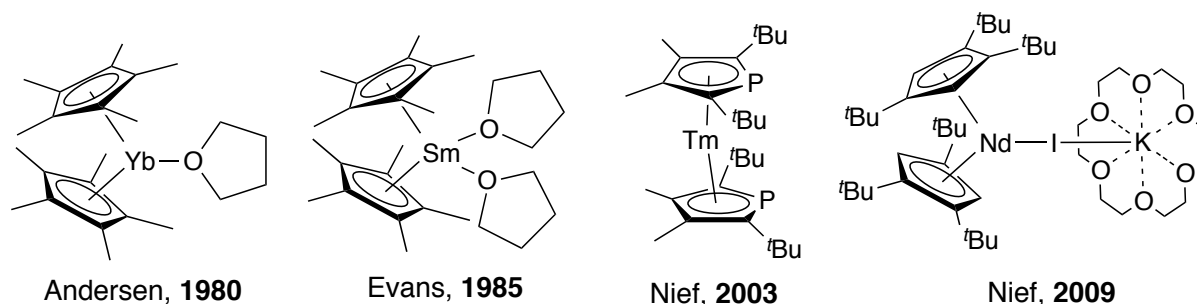


Schéma 126 - Métallocènes de lanthanides divalents classiques ou non

Dès lors, les ligands cyclopentadiényles encombrés (Cp^* , Cp'' , Cp^{III} , etc.) ont été largement associés à la synthèse de complexes organométalliques de lanthanides divalents.⁴⁷ En effet, en saturant stériquement la sphère de coordination du métal, ces ligands permettent de canaliser la réactivité du lanthanide et ont permis d'obtenir les premiers composés moléculaires de lanthanides non classiques stables en solution à température ambiante pour plusieurs jours. Par exemple le premier complexe organométallique de néodyme(II) synthétisé par F. Nief au laboratoire (Schéma 126).⁴⁸ Dans le cadre de cette chimie des métallocènes de lanthanides divalents, les ligands phospholures, analogues phosphorés des ligands cyclopentadiényles, permettent grâce à de faibles propriétés π -donneuses de mieux stabiliser la forte densité électronique des lanthanides réduits comme dans l'exemple du premier complexe de thulium(II) non solvato ([$(\text{dtp})_2\text{Tm}$] décrit par F. Nief (Schéma 126)).⁴⁹

La synthèse de ces différents métallocènes de lanthanides divalents s'est avérée être cruciale dans l'étude de la réactivité de ces métaux, en effet la bien meilleure solubilité et la protection stérique apportées par ces ligands ont permis d'étudier plus précisément les réactions de transfert monoélectroniques induites par ces métaux fortement réducteurs.

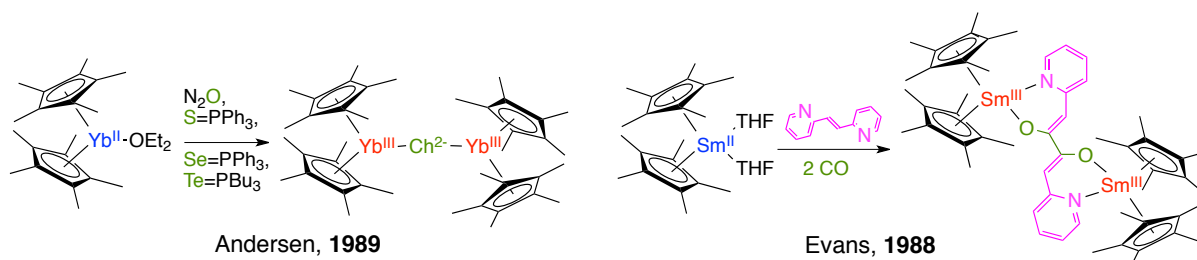


Schéma 127 - Réactivités des lanthanides divalents vis-à-vis des chalcogènes et du monoxyde de carbone

En particulier, en 1989, l'équipe de R. A. Andersen a montré que le décaméthylterbocène était en mesure d'activer l'ensemble des chalcogènes (Ch) par l'intermédiaire de deux transferts monoélectronique pour former différents complexes pontés par un chalcogénure piégé entre deux ytterbiens(III) (Schéma 127).⁵⁰ À la même période, le groupe de W. J. Evans s'est largement intéressé à la réactivité de $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}]$.⁵¹ En particulier il a pu mettre en évidence, que malgré la très faible extension radiale des orbitales de valence 4f, ce complexe était capable d'activer le monoxyde de carbone et les systèmes insaturés, comme dans l'exemple remarquable présenté au Schéma 127⁵² où deux molécules de monoxyde de carbone peuvent être insérées dans une oléfine conduisant à une double homologation de celle-ci.

Le decaméthylsamarocène non solvato réagit aussi avec le diazote pour former de manière réversible un complexe bimétallique pontant une molécule de N_2 doublement réduite (Schéma 128).⁵³ Cette réaction est extensible au cas du thulium où l'intermédiaire $[\text{Cp}^*_2\text{Tm}]$ ne peut être isolé mais peut réagir directement avec l'azote pour former le complexe pontant.⁵⁴

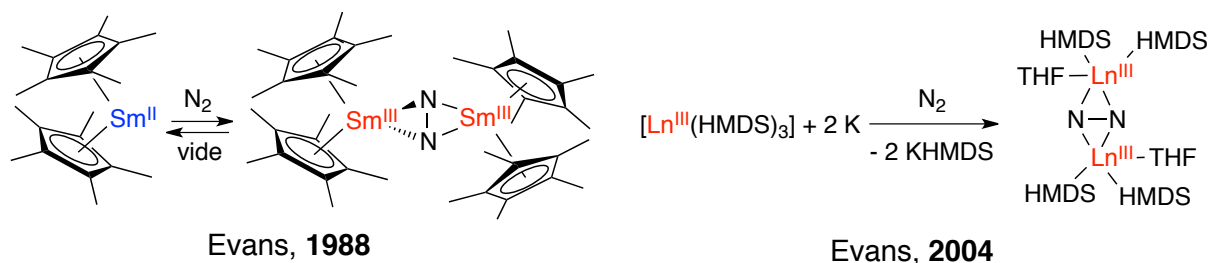


Schéma 128 - Activation du diazote par des complexes de lanthanides di- ou tri-valents

Mais cette réactivité n'est pas limitée aux complexes de lanthanides divalents dont les intermédiaires métallocènes sont stables, au moins transitoirement. En effet, en réalisant la réaction à partir d'un complexe trivalent ($[\text{Cp}^*_2\text{Ln}](\text{BPh}_4)$) en présence de potassium, les complexes diazote-pontant de l'ensemble des lanthanides (sauf Eu et Yb) sont obtenus.^{51,55} Une telle réactivité est aussi accessible en série tris(amidure) comme présenté au Schéma 128.⁵⁶ Même s'il est difficile d'établir un mécanisme pour ces réactions, les découvertes récentes présentées au Schéma 123, permettent de supposer le passage par un état divalent transitoire.

Malgré des transferts monoélectroniques (TME), les produits présentés jusqu'à maintenant étaient issus de deux transferts successifs. En 2002, l'équipe de R. A. Andersen a mis en évidence que le complexe d'ytterbium $[\text{Cp}^*_2\text{Yb}(\text{OEt}_2)]$ permettait d'isoler des produits de TME vis-à-vis de divers ligands azotés.^{57,58} En particulier, dans le cas de la bipyridine (Schéma 129), celle-ci est réduite à un électron. L'adduit présente alors un magnétisme relativement complexe qui met en évidence que, malgré l'enfouissement des orbitales 4f, une interaction antiferromagnétique est présente entre les deux spins et qu'ainsi la chimie organométallique des lanthanides n'est pas aussi triviale que pressentie à ses débuts.

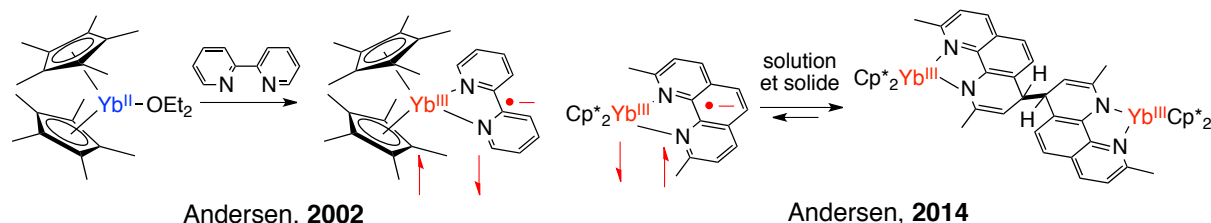


Schéma 129 - Transferts mono-électroniques induits par l'ytterbium divalent

La poursuite de ces travaux a ainsi permis à la même équipe de mettre en évidence qu'une phénantroline substituée réagissait de la même manière (Schéma 129).⁵⁹ Pourtant, dans ce cas, un phénomène de dimérisation par la formation d'une liaison carbone-carbone est observé. Ce dernier étant réversible à la fois en solution et à l'état solide.

Ces derniers exemples mettent en exergue la finesse des transferts électroniques dans les complexes de lanthanides divalents. Dans ce cadre, les ligands du lanthanide divalent peuvent jouer un rôle non négligeable comme dans un exemple décrit au laboratoire (Schéma 130).⁶⁰

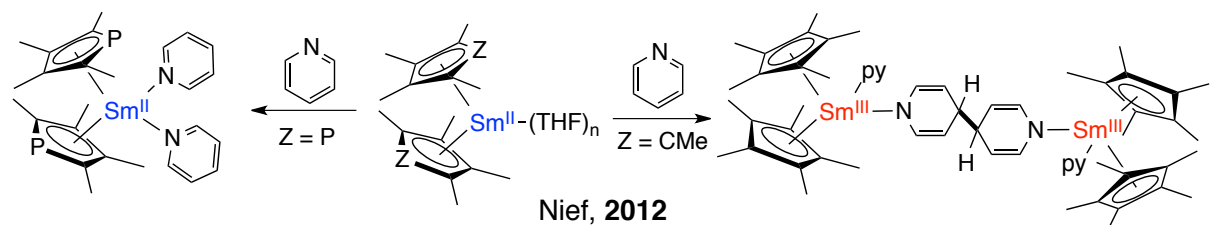


Schéma 130 - Modulation de la réactivité du samarium divalent

Dans ce cas, la pyridine est dimérisée par le $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{THF})_2]$ quand la version phospholure de ce complexe reste divalent en présence de pyridine. Cette observation a pu être en partie rationalisée par des calculs DFT et est en accord avec la capacité des ligands phospholures à mieux stabiliser les lanthanides divalents comme évoqués plus haut.

d. La réduction induite stériquement (RIS)

Au cours de ses études sur le samarium divalent, W. J. Evans a mis en évidence un phénomène jusqu'alors jamais observé en chimie organométallique : la réduction induite stériquement (RIS, « *sterically induced reduction* »). En effet lors de la réaction entre le composé $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}]$ et le cyclooctatétrène (COT) (Schéma 131), deux produits inattendus sont formés : un complexe hétéroleptique $[\text{Cp}^*(\text{COT})\text{Sm}]$ mais surtout un complexe homoleptique $[\text{Cp}^*_3\text{Sm}]$ dont la formation n'avait jamais été observée par des techniques de métathèse de sel et était supposée impossible.⁶¹ En effet le ligand Cp^* est, en principe, trop encombré pour former un complexe 3:1 avec les lanthanides en tenant compte des longueurs de liaison Cp^*-Ln observées dans les adduits 2:1.⁵¹ La formation de ce composé s'explique par un recul des ligands Cp^* d'environ 0,1 Å faisant passer l'angle de cône de chacun des ligands de 142° à 120°. On parle de composés organométalliques à liaisons longues (« *long bond organometallics* »). Ce complexe est donc totalement saturé stériquement et rendu ainsi très réactif par la mauvaise interaction entre les ligands Cp^* et le métal.

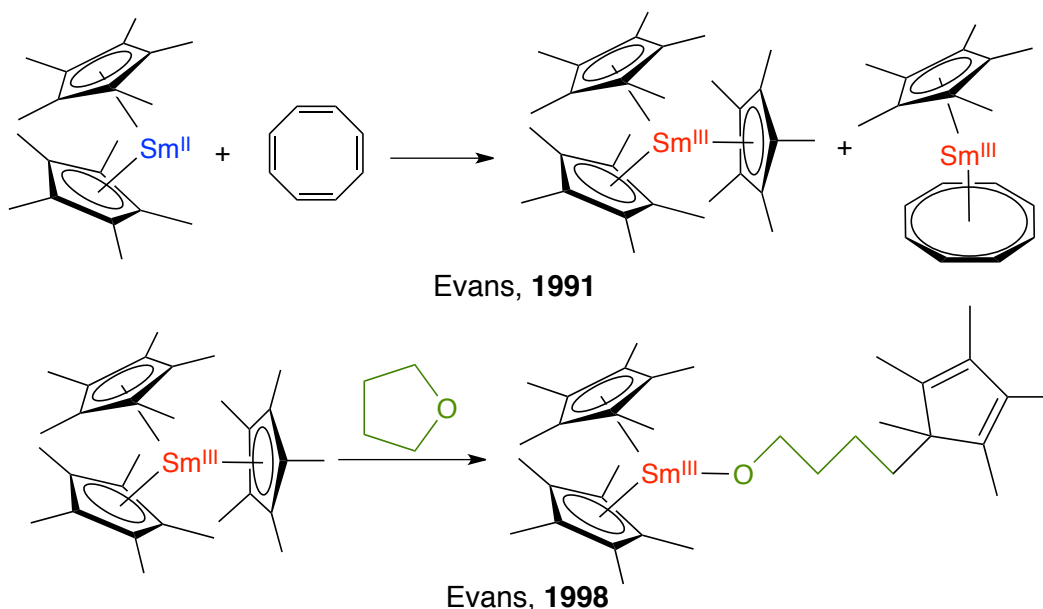


Schéma 131 - Formation d'un complexe de samarium saturé stériquement et réactivité vis-à-vis du THF

Ainsi un tel complexe s'avère activer le THF, non pas par le métal mais par un des ligands Cp* conduisant au composé original représenté au Schéma 131.⁶²

La RIS consiste donc en une réduction engendrée par une activité rédox non-innocente d'un ligand présent dans la sphère de coordination d'un métal saturé stériquement, comme mis en évidence par un exemple du groupe de W. J. Evans présenté au Schéma 132.^{62,63} Ainsi le même complexe bimétallique ponté par un atome de soufre doublement réduit peut être synthétisé à partir du complexe [Cp*₂Sm] par deux TME successifs (Schéma 127 - droite).

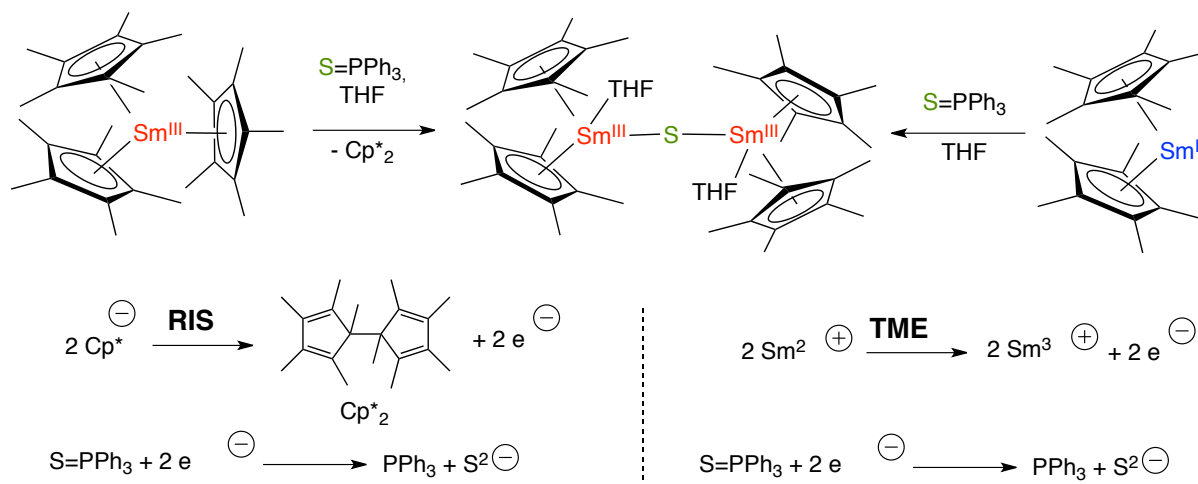


Schéma 132 - Formation d'un complexe par réduction induite stériquement (RIS, gauche) ou par transfert mono-électronique (TME, droite) et couples redox associés

Le même complexe peut être synthétisé à partir de [Cp*₃Sm] par deux RIS successives fournissant les deux électrons nécessaires au processus, les deux radicaux du ligand Cp* formés au cours de la réaction dimérisent pour former le composé Cp*₂, détectable expérimentalement (Schéma 132). La majeure partie des résultats obtenus par le groupe de W. J. Evans a été résumé dans plusieurs revues et met en évidence la puissance de cette approche pour l'activation de nombreuses molécules.^{51,55,64,65}

Cette réactivité étant établie, il convient de s'interroger sur le mécanisme d'un tel processus : la réduction s'effectue-t-elle par sphère externe ou plutôt par un mécanisme associatif permis par la décoordination partielle d'un ligand comme supposé par W. J. Evans (Schéma 133 - gauche).⁵¹ De plus le ligand partant réduit-il intermédiairement le lanthanide ou non ?

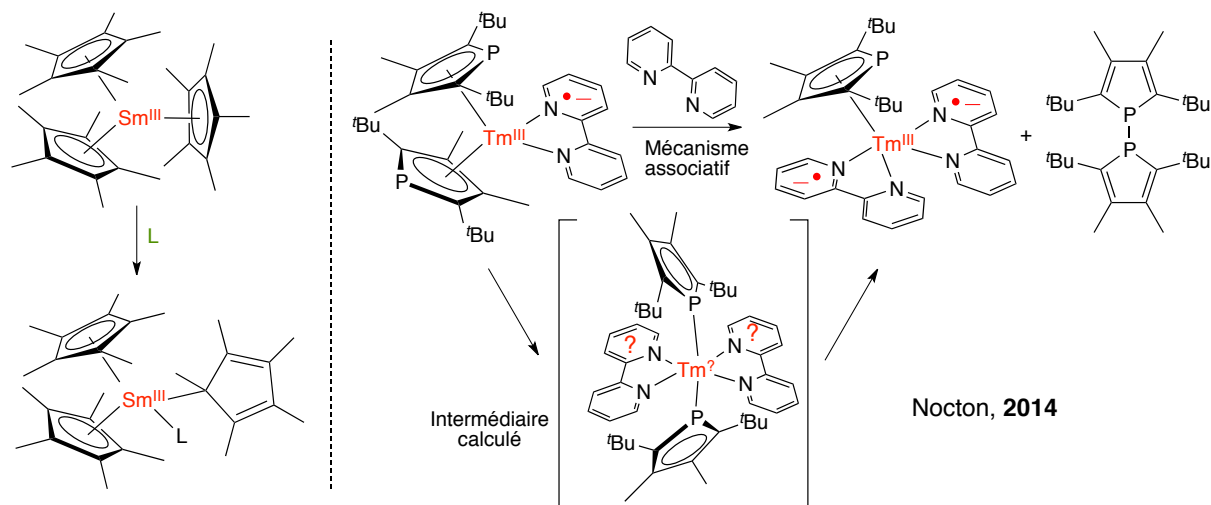


Schéma 133 - Pistes mécanistiques pour le processus de RIS

Les ligands phospholures s'avèrent être des modèles intéressants pour essayer de répondre à ces questions. En effet, dans la continuité des études autour du complexe $[\text{dtp}_2\text{Tm}]$ présenté plus haut (Schéma 126), il a pu être mis en évidence que sa réaction avec un équivalent de bipyridine conduit à la réduction monoélectronique de celle-ci (Schéma 133) à l'image de la réactivité par TME présentée pour les complexes d'ytterbium au Schéma 129.⁶⁶ Par la suite, l'ajout d'un second équivalent de bipyridine conduit cette fois à un processus de RIS formant un complexe possédant deux bipyridines mono-réduites et ayant perdu un ligand phospholure, ce dernier ayant dimérisé pour former le composé $(\text{dtp})_2$. Cette dernière étape étant relativement lente, l'étude de sa cinétique permet de trancher quant à un mécanisme associatif. L'optimisation par calculs DFT d'un tel intermédiaire nécessite un changement d'haptacité des ligands phospholures passant d'un mode η^5 à η^1 (Schéma 133) pour permettre au thulium d'accommoder l'ensemble des ligands. Ainsi dans cet exemple, il semble essentiel qu'un des ligands se décoordine partiellement pour permettre la réactivité de RIS, semblant ainsi confirmer les suppositions de W. J. Evans pour les ligands Cp^* .

Enfin la réactivité de RIS n'est pas limitée aux lanthanides mais s'étend facilement aux actinides. Ainsi le complexe $[\text{Cp}^*_3\text{U}]$ est lui aussi saturé stériquement et réagit suivant des processus de RIS pour activer des substrats comme par exemple l'azobenzène (Schéma 134).⁶⁷

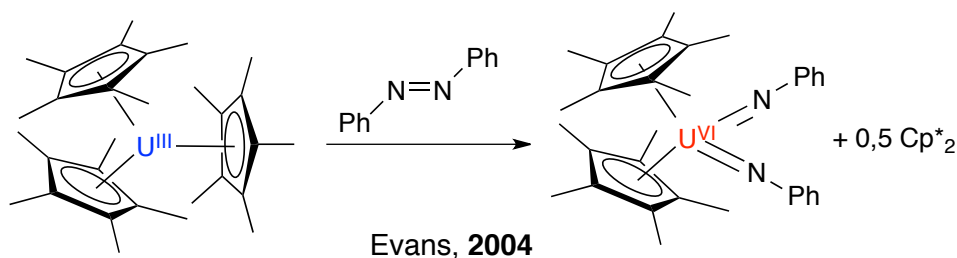


Schéma 134 - Réduction à 4 électrons de l'azobenzène

Dans ce cas, le mécanisme de RIS fournit un électron comme confirmé par la formation de Cp^*_2 . À la suite de cela, les différents couples redox (*vide infra*) de l'uranium sont mis à profit pour fournir trois électrons supplémentaires et ainsi obtenir une réduction à 4 électrons au total. Une telle réactivité est remarquable dans le cadre de la chimie des éléments f qui sont souvent décrits comme ne présentant pas ou peu de propriétés redox.

e. Chimie de coordination et propriétés redox de l'uranium

Contrairement aux lanthanides, les actinides et plus particulièrement l'uranium peuvent être trouvés à de nombreux degrés d'oxydation. Pour l'uranium on en dénombreait classiquement quatre allant de (III) à (VI) mais les travaux de W. J. Evans et K. Meyer au cours des dernières années ont permis de mettre en évidence l'existence de l'état divalent en solution (Schéma 135).

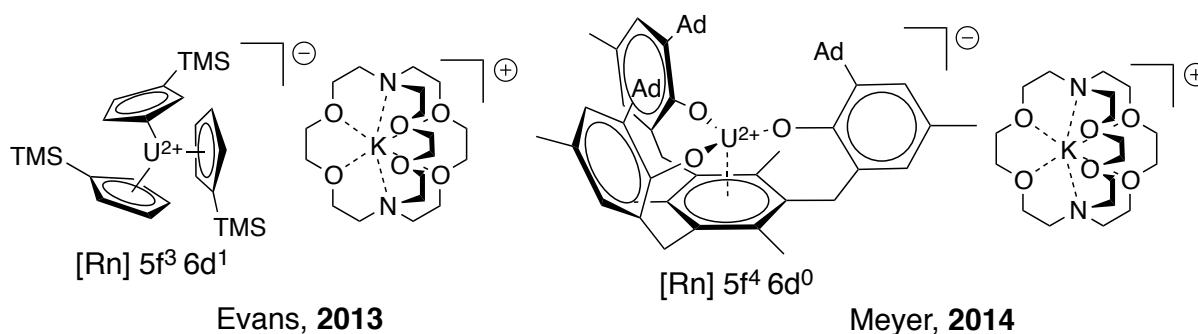


Schéma 135 - Premiers exemples de complexe d'uranium(II)

L'exemple du groupe de W. J. Evans, s'appuie sur le système ayant permis d'isoler l'ensemble de la série des lanthanides divalents. À l'image de ces derniers, lors de la réduction par le potassium, l'électron surnuméraire est promu dans une orbitale 6d.⁶⁸ L'exemple de K. Meyer se distingue par une réduction centrée sur les orbitales 5f. Ceci est rendu possible par une conception élégante du ligand où la proximité d'un aryle avec l'uranium permet de stabiliser l'état divalent par une interaction de rétrodonation δ .⁶⁹

Outre ces exemples exotiques, l'uranium peut être trouvé à l'état d'oxydation (III) où il est fortement réducteur, l'état d'oxydation (IV) est plus courant mais reste largement réducteur. Le degré d'oxydation (V) est rencontré mais conduit souvent à des réactions de dismutation entre U^{IV} et U^{VI} . Ce dernier degré d'oxydation est le plus courant en condition aérobie, en particulier sous la forme du cation uranyle UO_2^{2+} .⁷⁰ Du fait de cette large gamme de degré d'oxydation, combinée aux propriétés intrinsèques des éléments f, la chimie organométallique de l'uranium est un domaine qui a été fortement étudié dans les vingt dernières années. Une revue récente de S. T. Liddle peut être consultée pour plus d'informations.⁷⁰ Quelques exemples marquants dans le domaine de l'activation de petites molécules sont tout de même présentés ci-dessous.

En particulier, en 2012, le groupe de S. T. Liddle a mené à bien la synthèse d'un nitrure terminal d'uranium, un challenge synthétique qui avait occupé la communauté pendant une dizaine d'années.⁷¹ Celui-ci est formé par l'activation de l'azoture de sodium par un complexe d'uranium(III), formant après chélation du cation sodium le premier nitrure terminal d'uranium(V) (Schéma 136). Un autre exemple remarquable mettant à profit la réactivité de l'uranium trivalent a été décrit par l'équipe de F.

G. N. Cloke. En menant la réaction entre un métallocène dissymétrique d'uranium et un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène, un complexe de méthanolate est obtenu (Schéma 136).⁷² La réaction peut même être réalisée en cycle fermé, par conversion du méthanolate en son éther de silyle via l'addition de TMSOTf, suivie de la régénération de l'espèce active par réduction du complexe d'uranium(IV) par un amalgame de potassium dans le mercure.

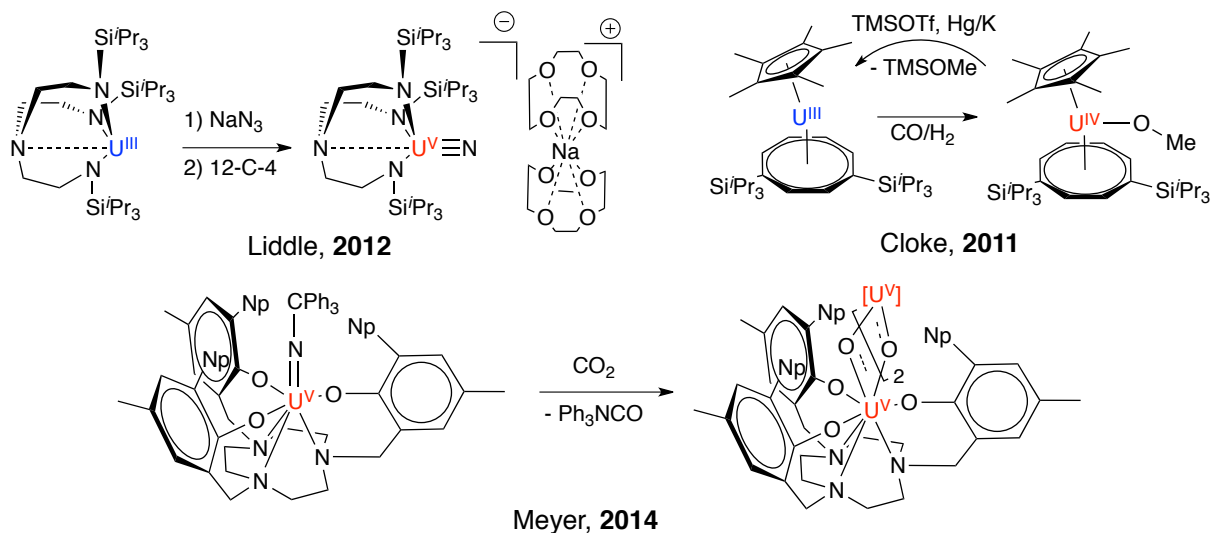


Schéma 136 - Activation de petites molécules par des complexes d'uranium

Ces deux exemples utilisent le fort pouvoir réducteur de l'uranium(III) mais les électrons nécessaires à la réduction peuvent aussi être stockés dans les liaisons formées avec les ligands (à l'image du processus de RIS) comme dans l'exemple d'activation du dioxyde de carbone par un complexe d'uranium(V) décrit par K. Meyer en 2014 (Schéma 136).⁷³ Dans ce cas, la réaction entre un précurseur d'uranium(III) et l'azoture de trityle conduit à un complexe imido d'uranium(V). Ce dernier s'avère alors en mesure d'activer le CO₂ par la formation d'un uranium(V) bis-μ-oxo et la libération d'isocyanate de trityle.

II. Coordination des ligands L^R avec les éléments f

1. Chimie de coordination avec les diiodures de lanthanides

Pour commencer, la chimie de coordination de la famille de ligand L^R a d'abord été abordée à partir de précurseurs inorganiques, typiquement les diiodures de lanthanides, l'ytterbium(II) est un excellent candidat pour aborder cette chimie. En effet à ce degré d'oxydation il possède une configuration électronique $4f^{14} 6s^0$ et est donc diamagnétique, rendant l'étude de ces complexes relativement simple par RMN. Il possède de plus un potentiel de réduction intermédiaire entre l'euporium(II) et les lanthanides divalent plus réducteurs comme le samarium ou encore le thulium.

D'un point de vue pratique, c'est un produit commercial mais d'un point de vue économique, il est plus intéressant d'effectuer sa synthèse à l'échelle de plusieurs grammes à partir d'ytterbium métallique, nettement plus abordable, et d'iode d'ammonium dans l'ammoniaque liquide suivant la procédure décrite par R. A. Andersen fournissant un rendement quantitatif.⁷⁴

Dans un premier temps, le ligand L^{Ph} a été ajouté à une suspension de diiodure d'ytterbium dans le THF, conduisant en quelques minutes à la formation d'un précipité jaune. Après deux heures d'agitation, l'analyse par RMN du phosphore révèle la disparition du signal caractérisant le ligand et l'apparition d'un signal à 28,5 ppm traduisant la coordination de ce dernier (Schéma 137).

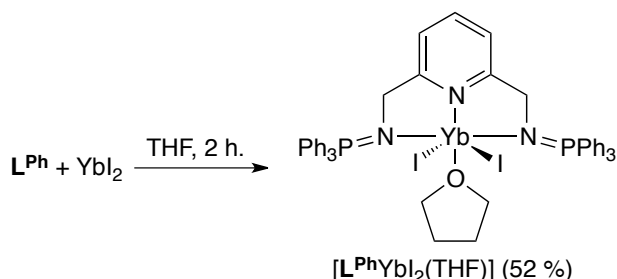


Schéma 137 - Synthèse de $[L^{Ph}YbI_2(THF)]$

Après filtration, le produit formé tend à cristalliser spontanément sous la forme de gros cristaux jaunes et permet d'isoler le produit par plusieurs recristallisations avec un rendement de 52 %. La structure cristallographique obtenue lors de l'analyse par diffraction des rayons X révèle la formation d'un complexe solvaté par une molécule de THF de formulation $[L^{Ph}YbI_2(THF)]$ comme représenté à la Figure 38. L'ytterbium se situe dans une géométrie pseudo-octaédrique, le ligand L^{Ph} venant se coordonner en mode pinceur et les atomes d'iode se trouvant en *trans* l'un de l'autre en position apicale ($I1-Yb1-I2$ $174,375(7)^\circ$), la molécule de THF vient compléter la sphère de coordination du métal en se plaçant en *trans* de la pyridine ($N3-Yb1-O1$ $170,47(7)^\circ$). La diminution de l'effet pince du ligand induit par l'augmentation du rayon de l'ion métallique est spectaculaire : l'angle $N1-Yb1-N2$ est de $134,82(8)^\circ$ quand cette valeur était de $156,76(7)^\circ$ dans le complexe de chrome $[L^{Ph}CrCl_3]$ possédant aussi une géométrie octaédrique.

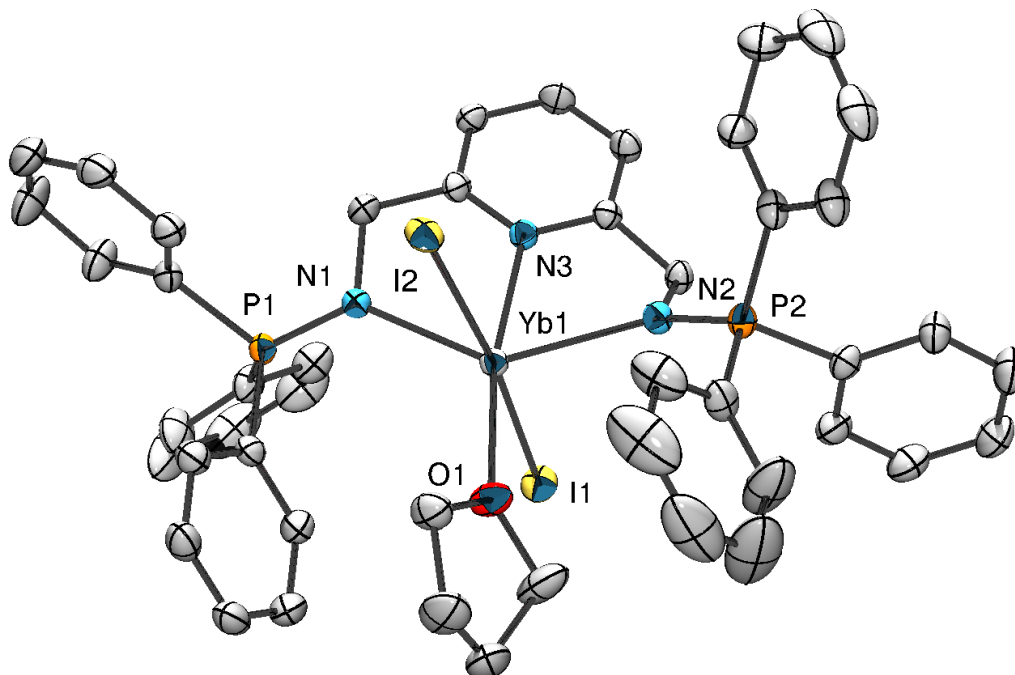


Figure 38 - ORTEP de $[L^{Ph}YbI_2(THF)]$ – Une molécule et demi de THF et les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : N1-P1 1,583(2), N2-P2 1,585(2), N1-Yb1 2,483(2), N2-Yb1 2,492(2), N3-Yb1 2,458(2), O1-Yb1 2,425(2), I1-Yb1 3,1358(3) I2-Yb1 3,1442(3) ; N1-Yb1-N2 134,82(8), N3-Yb1-O1 170,47(7), I1-Yb1-I2 174,375(7), N1-Yb1-N3 67,09(8), N2-Yb1-N3 67,78(7), N1-Yb1-O1 121,91(8), N2-Yb1-O1 103,26(8), N1-Yb1-I1 93,08(5), N2-Yb1-I1 87,03(5), N3-Yb1-I1 87,63(5), O1-Yb1-I1 88,68(5).

De même, les liaisons de coordination au ligand mesurent en moyenne 2,478 Å contre 2,060 Å dans le complexe de chrome de L^{Ph} , soit une augmentation de 20 %. Pour autant le ligand semble bien s'adapter à la situation grâce à la flexibilité des bras benzyliques. De plus, malgré la fermeture de l'angle de pince du ligand, l'ytterbium n'accommoder qu'une seule molécule de THF, qui vient se loger dans une cavité formée entre les fragments triphénylphosphines. La position périphérique des fonctions iminophosphoranes confère donc bien une protection stérique comme escomptée lors de la synthèse de ces espèces. Bien qu'aucun élément de symétrie interne ne soit présent dans la structure, celle-ci laisse à penser que l'espèce possède une symétrie C_{2v} en solution.

En solvant coordonnant, la RMN 1H révèle des signaux larges et en se plaçant dans un solvant non coordonnant comme le toluène, des signaux plus fins peuvent être observés et laisse donc penser qu'une certaine labilité est présente en solution. La RMN du proton met en évidence un doublet ($^3J_{PH} = 14,5$ Hz) caractéristique des protons benzyliques à 4,52 ppm. De plus le spectre $^{31}P\{^1H\}$ montre des petits satellites situés à 24,5 Hz de part et d'autre du pic principal à 28,5 ppm. Ceux-ci sont attribués au couplage entre le phosphore 31 et l'isotope 171 de l'ytterbium ($^2J_{YbP}$) de spin $\frac{1}{2}$ et d'abondance 14,3 %. Les deux noyaux étant de spin $\frac{1}{2}$ la figure de couplage est un doublet avec une constante $^2J_{YbP}$ de 49 Hz.

Face à l'élargissement de la sphère de coordination du métal, la synthèse de complexe homoleptique de stœchiométrie 2:1 a été envisagée. Lors de l'addition d'un second équivalent de L^{Ph} à une solution de $[L^{Ph}YbI_2(THF)]$ aucun changement n'est observé mis à part l'apparition des signaux du ligand libre. La formation d'un tel complexe homoleptique semble donc limitée par l'encombrement stérique. La situation s'avère différente avec les ligands moins volumineux L^{Et} et L^{Me} . Ainsi lors de l'addition

d'un ou deux équivalents de ces espèces à une suspension d' YbI_2 dans le THF, un précipité est rapidement formé. La stœchiométrie de ligand et de métal s'avère être 2:1 dans tout les cas (Schéma 138).

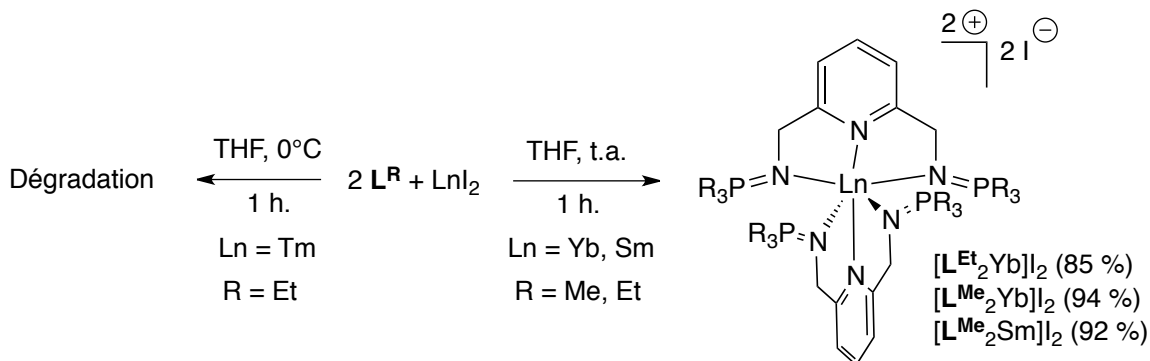


Schéma 138 - Synthèses de complexes homoleptiques de lanthanides divalents

Ces complexes s'avèrent très peu solubles et peuvent seulement être caractérisés dans l'acétonitrile deutéré mais leurs analyses confirment une symétrie octaédrique en solution comme représentée au Schéma 138. Celle-ci a été confirmée par l'analyse de monocristaux de $[\text{L}^{\text{Et}}_2\text{Yb}]_2\text{I}_2$ obtenus par refroidissement d'une solution du complexe dans l'acétonitrile (Figure 39).

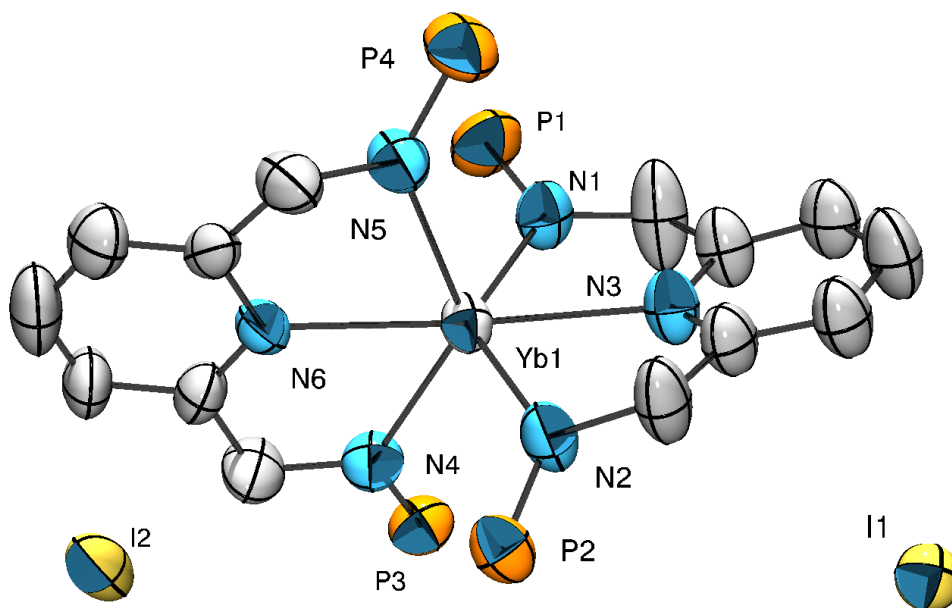


Figure 39 - ORTEP de $[\text{L}^{\text{Et}}_2\text{Yb}]_2\text{I}_2$ – Les substituants éthyles des atomes de phosphore et les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles ($^\circ$) sélectionnés : N1-P1 1,59(1), N2-P2 1,61(1), N4-P3 1,61(1), N5-P4 1,58(1), N1-Yb1 2,52(1), N2-Yb1 2,51(1), N3-Yb1 2,49(1), N4-Yb1 2,47(1), N5-Yb1 2,52(1), N6-Yb1 2,49(1) ; N4-Yb1-N5 133.3(3), N4-Yb1-N6 66.2(3), N5-Yb1-N6 67.3(3), N4-Yb1-N3 105.9(3), N5-Yb1-N3 120.6(3), N6-Yb1-N3 167.6(3), N4-Yb1-N2 102.9(3), N5-Yb1-N2 99.3(3), N6-Yb1-N2 123.8(3), N3-Yb1-N2 66.3(3), N4-Yb1-N1 96.7(4), N5-Yb1-N1 96.9(3), N6-Yb1-N1 102.8(3), N3-Yb1-N1 67.8(3).

Cette structure révèle notamment que les deux iodures sont bien non coordinants et que malgré la cristallisation dans un « petit » solvant coordonnant, le complexe n'est pas solvaté. Ainsi deux ligands L^{Et} ou L^{Me} s'avèrent bien compléter la sphère de coordination d'un atome d'ytterbium(II).

La formation de ces complexes homoleptiques a été étendue au samarium(II) dans le cas du ligand L^{Me} , alors qu'une dégradation est observée dans le cas du thulium(II) du fait de l'augmentation du potentiel de réduction du lanthanide (Schéma 138).

2. Chimie de coordination avec l'uranium trivalent

À la suite des études sur les lanthanides divalents, la coordination des ligands L^{Ph} et L^{Cy} a été évaluée vis-à-vis de l'uranium(III). Ainsi la réaction entre une solution bleue nuit de $[UI_3(THF)_4]$ et un équivalent de L^{Ph} dans le THF ne conduit à aucun changement de couleur visible, pour autant après 5 heures d'agitation un précipité se forme. Après évaporation du solvant et précipitation dans un mélange de toluène et de pentane, une poudre bleu nuit est isolée avec un rendement de 74 % en considérant la formation d'un adduit simple (Schéma 139). Lorsque la même réaction est réalisée avec le ligand L^{Cy} dans un mélange 5:1 d'éther diéthylique et de THF, une poudre bleue insoluble est formée après une nuit d'agitation. Celle-ci peut être isolée après lavage et séchage avec un rendement de 79 % (Schéma 139).

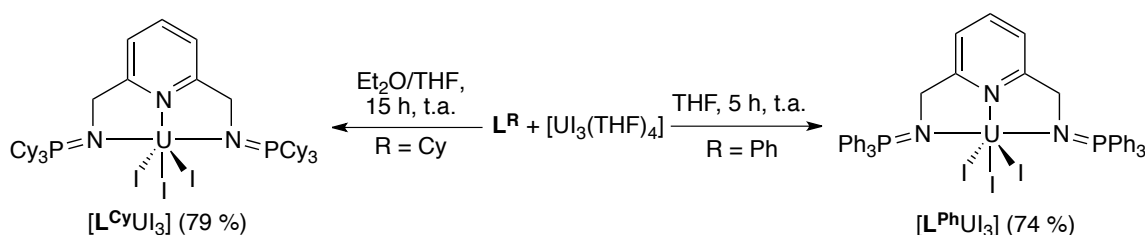


Schéma 139 - Formation de complexe d'uranium avec les ligands L^{Ph} et L^{Cy}

Les RMN du proton de ces deux espèces (Schéma 139) permettent de confirmer la nature paramagnétique des deux complexes. L'intégration permet de localiser les différents groupes de proton. Dans les deux cas, les protons benzyliques et pyridiniques subissent plus fortement le paramagnétisme du métal, quand les signaux des substituants du phosphore sont peu déplacés.

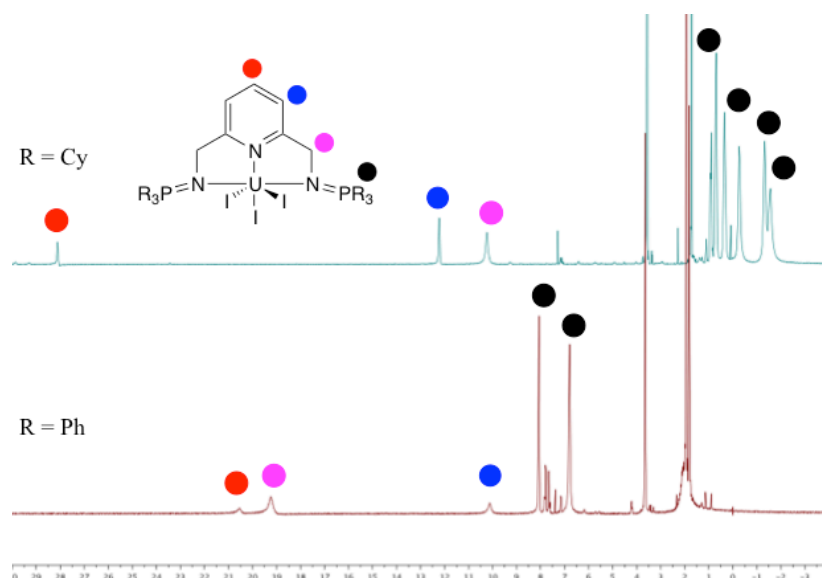


Figure 40 - Spectres protons des composés $[L^{Ph}UI_3]$ et $[L^{Cy}UI_3]$

Ces spectres permettent de confirmer une symétrie C_{2v} en solution pour les deux espèces. L'observation des spectres RMN ne permet néanmoins pas de trancher quant au degré d'oxydation de l'uranium dans ces complexes. Ainsi les deux composés ont été soumis à une expérience de SQUID

afin de déterminer leurs moments effectifs en fonction de la température. Les résultats des deux séries de mesure sont présentés à la Figure 41.

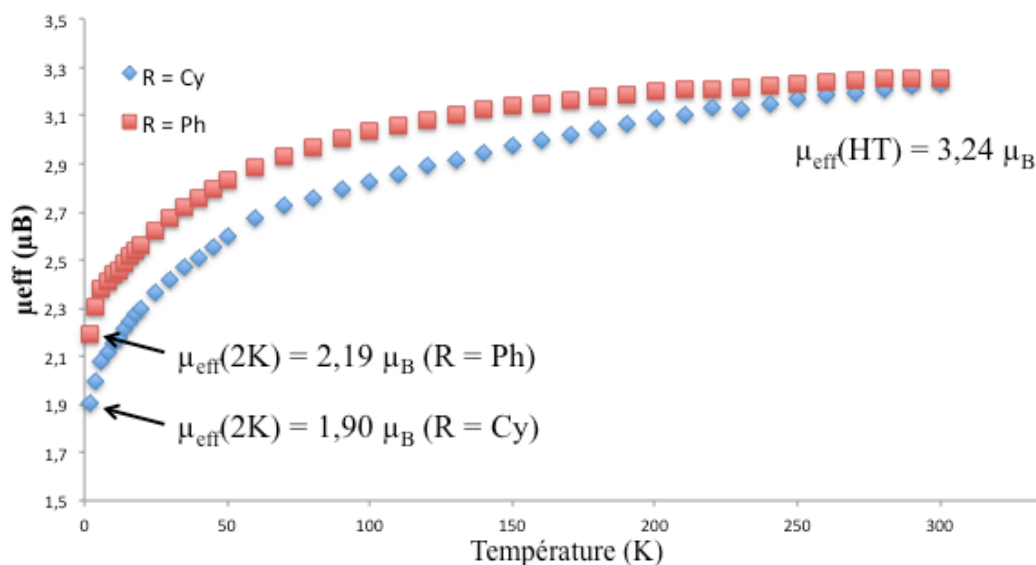


Figure 41 - Moments effectifs en fonction de la température pour les complexes $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{UI}_3]$ et $[\text{L}^{\text{Cy}}\text{UI}_3]$

Les deux composés présentent un comportement similaire, à savoir un moment magnétique à température ambiante d'environ $3.25 \mu_B$ suivi d'un déclin lent jusqu'à des valeurs de 2.19 et $1.90 \mu_B$ pour $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{UI}_3]$ et $[\text{L}^{\text{Cy}}\text{UI}_3]$ respectivement. Un tel comportement est typique de composés d'uranium(III) en particulier au regard du moment, encore important, à basse température comme mis en évidence par W. J. Evans dans une revue sur le magnétisme des complexes d'uranium.² Le déclin de la magnétisation du complexe substitué par des cyclohexyles est plus rapide mais une telle observation est difficilement rationalisable et mériterait d'être répétée sur un second échantillon synthétisé indépendamment.

L'ensemble de ces observations a été confirmé par l'obtention de monocristaux du complexe $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{UI}_3]$ par diffusion gazeuse de pentane à une solution dans le THF, la structure cristallographique du complexe est présentée à la Figure 42. Celle-ci met en évidence un complexe pseudo-octaédrique, un plan étant occupé par le ligand et le second par les trois iodes. Notamment aucune molécule de solvant ne vient se coordiner au métal, confirmant la protection stérique induite par le ligand même sur des noyaux très gros comme l'uranium. En effet, l'angle de pince du ligand est encore agrandi par rapport à la structure du complexe d'ytterbium $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{YbI}_2(\text{THF})]$ avec un angle N1-U1-N3 de $130.2(1)^\circ$ contre $134.82(8)^\circ$ dans le complexe d'ytterbium, la moyenne des liaisons de coordination étant de 2.521 \AA contre 2.478 \AA dans $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{YbI}_2(\text{THF})]$. Encore une fois, le ligand s'adapte à l'augmentation du rayon atomique par une torsion autour des liaisons benzyliques et en repoussant le métal vers l'extérieur, celui-ci restant néanmoins protégé stériquement par les phényles en position terminale.

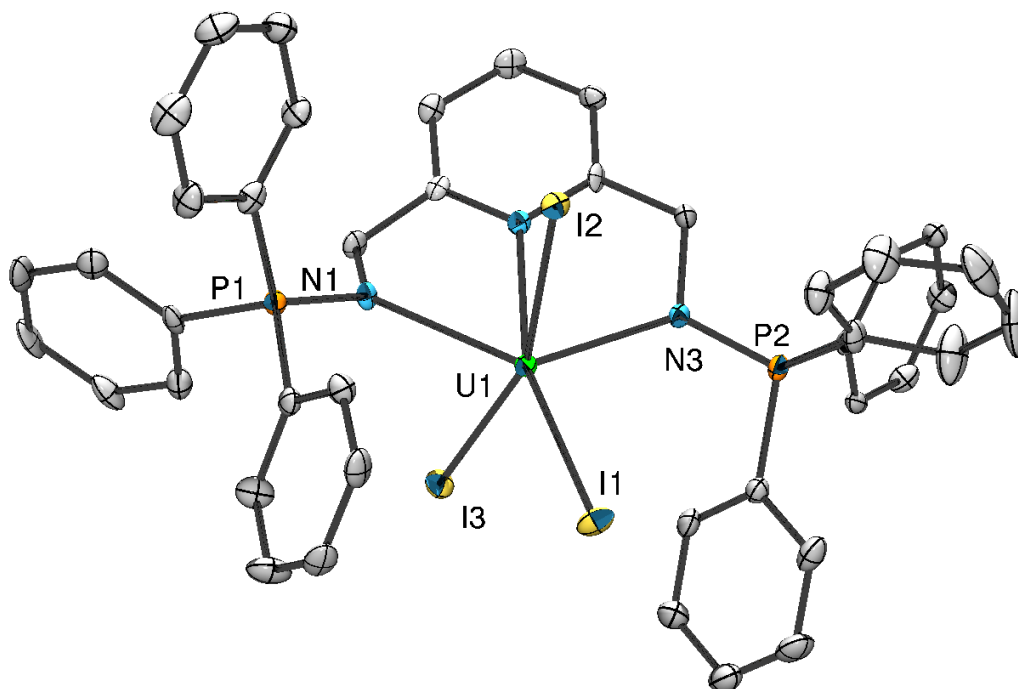


Figure 42 - ORTEP de $[L^{Ph}UI_3]$ – Trois molécules de THF co-cristallisées et les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : N1-P1 1,597(3), N3-P2 1,617(3), N1-U1 2,494(4), N3-U1 2,528(3), N2-U1 2,540(2), I1-U1 3,1042(6), I2-U1 3,1406(4) I3-Yb1 3,1692(5) ; N1-U1-N3 130,2(1), N2-U1-I1 162,30(8), I2-U1-I3 161,92(2), N1-U1-N2 65,3(1), N3-U1-N2 65,0(1), N1-U1-I1 128,58(8), N3-U1-I1 100,38(8), N1-U1-I2 84,47(8), N3-U1-I2 87,65(8), N2-U1-I2 79,96(8), I1-U1-I2 89,94(1), I2-U1-I3 102,37(2).

La structure cristallographique du complexe $[L^{Cy}UI_3]$ a aussi pu être obtenue (Figure 43). Bien que le positionnement des iodes se rapproche plus d'une géométrie octaédrique, l'ensemble des autres paramètres est similaire à ceux observés dans $[L^{Ph}UI_3]$.

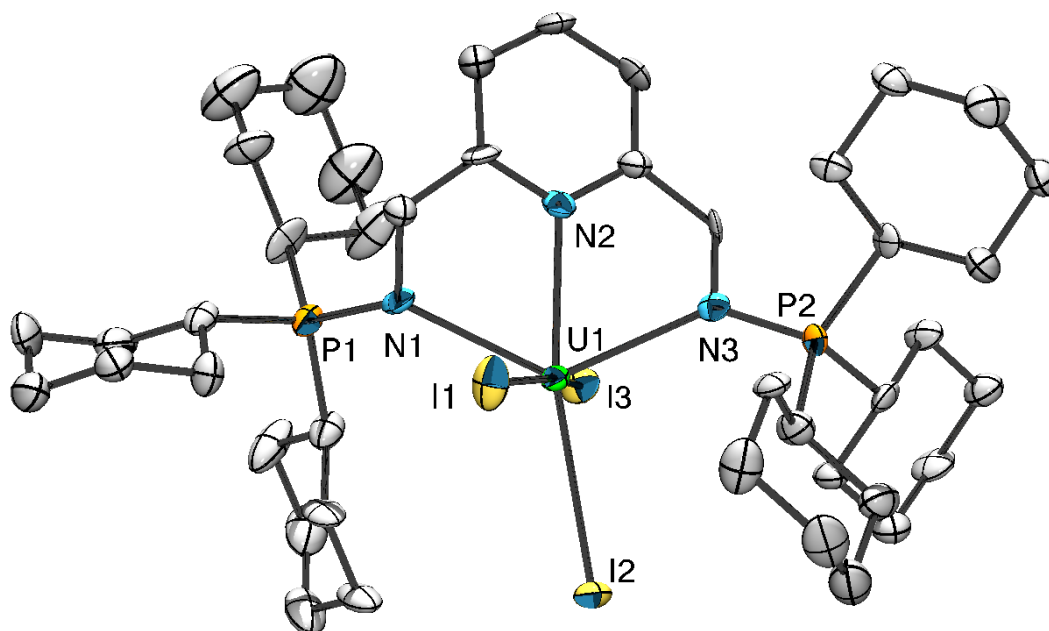


Figure 43 - ORTEP de $[L^{Cy}UI_3]$ – Une seule des deux molécules présentes dans l'unité asymétrique est présentée ; une molécule de THF co-cristallisées et les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : N1-P1 1,60(1), N3-P2 1,613(8), N1-U1 2,530(9), N3-U1 2,498(8), N2-U1 2,516(9), I1-U1 3,1373(8), I2-U1 3,1664(8) I3-Yb1 3,1256(8) ; N1-U1-N3 129,7(3), N2-U1-I1 169,2(0), I2-U1-I3 169,81(3), N1-U1-N2 64,9(3), N3-U1-N2 64,8(3), N1-U1-I1 80,0(2), N3-U1-I1 103,2(2), N1-U1-I2 126,1(2), N3-U1-I2 104,2(2), I1-U1-I2 88,56(2), I2-U1-I3 89,80(2).

Dans les deux cas, aucune déformation importante du squelette carboné du ligand n'est observée, en particulier au niveau de la pyridine centrale, par rapport aux ligands libres. Ceci confirme qu'aucun transfert électronique n'est intervenu et permet de certifier cristallographiquement l'état trivalent de l'uranium dans ces complexes.

Ces espèces ne sont pas sans rappeler une étude récente du groupe de S. C. Bart sur des complexes d'uranium d'un ligand bis(imino)pyridine (Schéma 140).⁷⁵

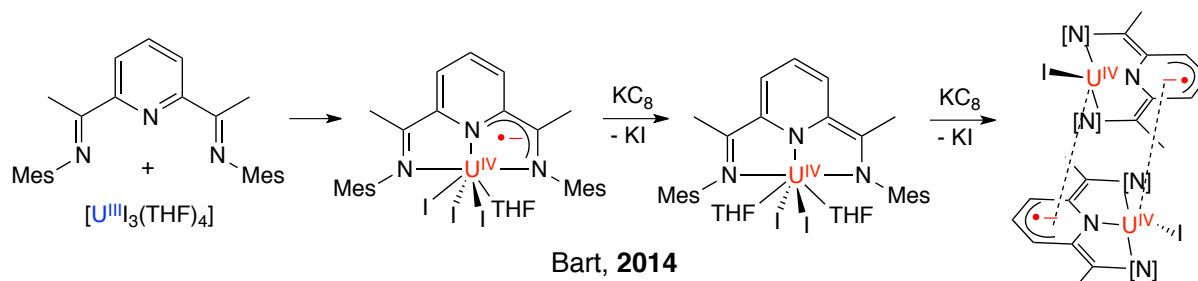


Schéma 140 - Réductions successives d'un ligand bis(imino)pyridine

Dans ce cas, la réaction entre le précurseur d'uranium et le ligand conduit immédiatement à une réduction du ligand résultant en un complexe d'uranium(IV). Par la suite, des réductions successives permettent de réduire à trois électrons le ligand, l'uranium conservant son degré d'oxydation (IV). L'exemple des complexes $[L^{Ph}U^{IV}I_3]$ et $[L^{Cy}U^{IV}I_3]$ montre bien que les ligands iminophosphorane possèdent bien une réactivité très différente des imines. De plus la famille de ligand L^R semble « protéger » la position benzylique par la proximité de la charge partielle négative de l'atome d'azote de l'iminophosphorane. Ces ligands ont donc une bien meilleure résistance que les imines en condition fortement réductrice.

Afin d'examiner la réduction des complexes d'uranium(III) formés, ceux-ci ont été mis en présence d'un équivalent de KC_8 . Dans les deux cas, la solubilité augmente largement et après traitement, des poudres noires sont obtenues. L'analyse par RMN du proton révèle alors des spectres relativement simples laissant à penser que la réaction est univoque et que la symétrie C_{2v} est conservée. Pour autant la présence de traces non-négligeables des complexes de départ ne permet pas d'effectuer de mesure de SQUID. Des petits cristaux ont pu être obtenus dans le cas du complexe $[L^{Cy}U^{IV}I_3]$, leur analyse par diffraction des rayons X permettra peut-être d'éclaircir cette réaction.

III. Étude des ligands L^R avec les métallocènes d'ytterbium

Après l'étude de la chimie de coordination des ligands L^R avec des sels simples de lanthanides divalents, la coordination avec leurs métallocènes a été entreprise. En effet, l'ajout d'un ligand sur ces structures conduit souvent à des réactions de transfert monoélectronique (TME) comme mis en évidence au début du chapitre. Les études se sont concentrées autour de l'ytterbium divalent.

1. Chimie de coordination avec $[Cp^*_2Yb(OEt_2)]$

Dans un premier temps la chimie de coordination avec le décaméthylytterbocène ($[Cp^*_2Yb]$) a été envisagée. Pour se faire, le précurseur $[Cp^*_2Yb(OEt_2)]$ a été synthétisé suivant la procédure de R. A. Andersen.⁷⁴ Le ligand L^{Et} présentant un faible encombrement stérique, il semble le plus propice à se coordonner sur ce fragment métallique encombré.

La réaction est réalisée dans l'éther diéthylique et ne conduit à aucun changement de la couleur qui reste verte. La réaction est agitée pour une heure et après arrêt de celle-ci, des cristaux se forment en quelques dizaines de minutes. Le composé peut ainsi être obtenu par recristallisation avec un rendement de 66 % (Schéma 141).

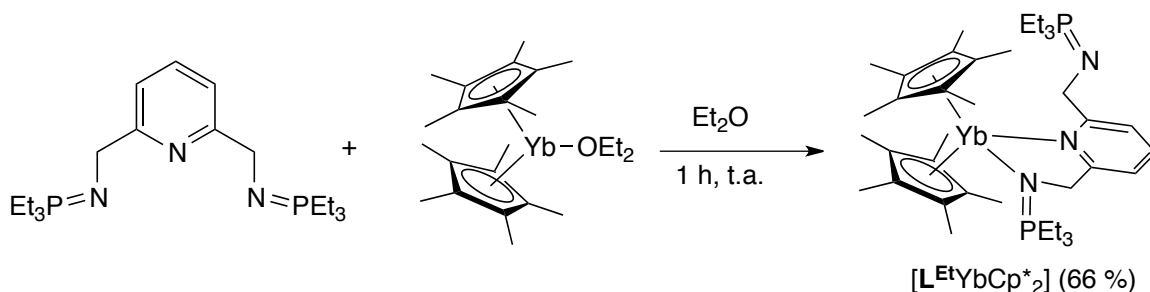


Schéma 141 - Formation de $[L^{Et}YbCp^*_2]$

Des monocristaux étant facilement obtenus, leur analyse par diffraction des rayons X a été entreprise et révèle une structure non symétrique où l'un des bras iminophosphorane du ligand n'est pas coordonné au métal comme représenté à la Figure 44.

Encore une fois il existe une forte différence entre les longueurs des liaisons iminophosphoranes : N1-P1 (coordonné) 1,593(3) Å contre 1,561(4) Å pour N2-P2 (libre). Ceci met en évidence la diminution de l'interaction d'hyperconjugaison négative comme remarquée plus tôt pour les métaux de transition. Le fait que ce phénomène soit observé avec une intensité similaire entre les métaux de transition et les lanthanides souligne par ailleurs que c'est bien la nature électronique propre de la liaison qui cause cet allongement et non pas un phénomène de retrodonation du fragment métallique.

La liaison iminophosphorane-ytterbium N1-Yb1 est allongée de 0,03 Å par rapport à la structure du complexe [L^{Pb}YbI₂(THF)], la liaison avec la pyridine N3-Yb1 augmentant de près de 0,1 Å. Ceci peut avoir deux explications : l'augmentation de la densité électronique au niveau de l'ytterbium par la présence des ligands Cp* peut induire une moins bonne interaction avec le ligand mais une simple raison stérique peut aussi expliquer ce recul.

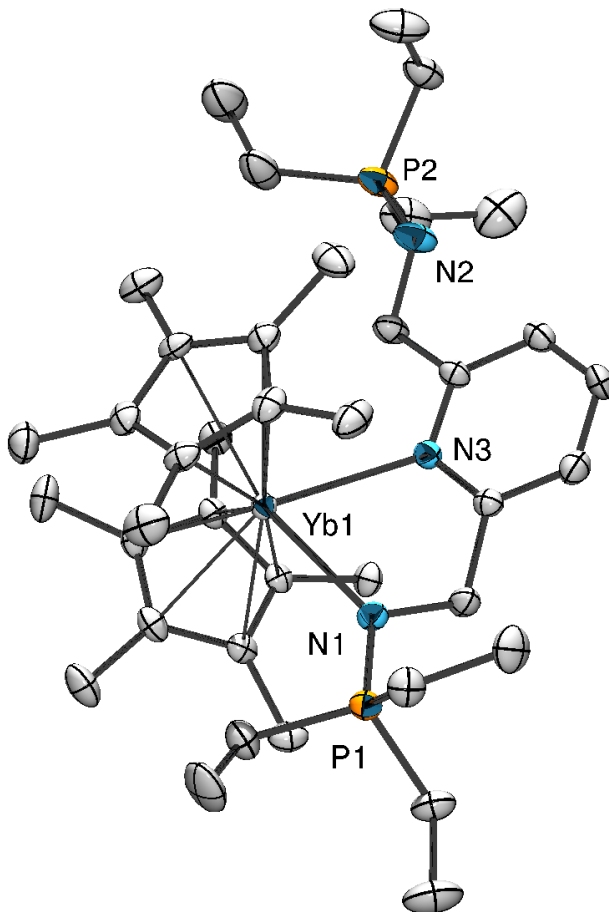


Figure 44 - ORTEP de $[L^{Et}YbCp^*_2]$ – Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté, Cp désigne un centroïde. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : N1-P1 1,593(3), N2-P2 1,561(4), N1-Yb1 2,511(3), N3-Yb1 2,562(3), Yb1-Cp1 2,49, Yb1-Cp2 2,50 ; N1-Yb1-N3 72,1(1), N3-Yb1-Cp1 108,3, N3-Yb1-Cp2 105,1.

La distance des ligands Cp* et le métal est généralement une bonne indication du degré d'oxydation de l'ytterbium puisqu'une diminution de 0,1 Å est généralement observée lors de l'oxydation en Yb^{III}.⁵⁹ Dans ce cas, la distance moyenne entre les carbones liés et l'ytterbium est de 2,77 Å. Une telle valeur est à comparer avec les complexes [YbCp*₂(py)₂]⁷⁶ (2,74 Å) et [YbCp*₂(THF)]⁴⁵ (2,66 Å). Cette observation indique clairement un état d'oxydation divalent (aucune déformation du ligand n'est observée par ailleurs) et met en évidence une certaine pression stérique induite par la coordination du ligand L^{Et} confirmée par l'augmentation des longueurs de coordination (*vide supra*).

Pourtant la dissymétrie à l'état solide n'est pas confirmée par la RMN du phosphore en solution qui met en évidence un signal unique à 33,3 ppm dans le toluène deutéré. La RMN ^1H montre de même une symétrie C_{2v} en solution avec notamment un doublet ($^3J_{PH} = 13,4$ Hz) unique pour les protons benzyliques. L'expérience des complexes de cuivre du ligand **L^{Ph}** amène tout de même à s'interroger sur l'existence d'un phénomène d'échange dynamique en solution. En effet, lorsque une solution du

complexe dans le toluène est refroidie progressivement, le pic caractéristique à 33,3 ppm s'affaïsse progressivement pour coalescer à - 40 °C et conduire à la formation de deux signaux bien définis à - 80°C. Le premier signal à 29,4 ppm correspond au bras libre ($\delta_P = 25,6$ ppm pour L^{Et} (THF- d^8)), le second signal à 40,4 ppm est attribué au bras coordiné. De plus, ce signal présente des épaulements (encore peu définis à basse température) formant une constante de couplage $^2J_{Yb-P}$ d'environ 55 Hz, proche de la valeur de 49 Hz obtenue pour le complexe $[L^{Ph}YbI_2(THF)]$. Enfin cette valeur est en accord avec les constantes $^2J_{Yb-P}$ observées par le groupe de P. W. Roesky dans des complexes iminophosphoranes d'ytterbium divalent.^{77,78}

Le complexe semble donc présenter un phénomène d'échange dynamique entre les deux bras du ligand en solution (Schéma 142) similaire à ceux observés pour les complexes de cuivre de L^{Ph} ; l'analyse de la décoalescence du signal $^{31}P\{^1H\}$ par la même méthode que précédemment conduit à l'obtention des paramètres thermodynamiques suivants : $\Delta H^\ddagger = 15,7(2)$ kcal.mol⁻¹ et $\Delta S^\ddagger = 22(1)$ cal.mol⁻¹.K⁻¹. Ces barrières sont nettement différentes de celles observées pour les complexes de cuivre(I) du ligand L^{Ph} . L'enthalpie d'activation est accrue ce qui corrèle bien avec une coalescence observée autour de - 40°C contrairement à environ - 80°C pour le complexe $[L^{Ph}CuBr]$. Mais c'est surtout l'entropie d'activation qui n'est plus négligeable dans ce cas et possède une valeur positive. Ceci suggère une désorganisation de l'état de transition par un mécanisme dissociatif.

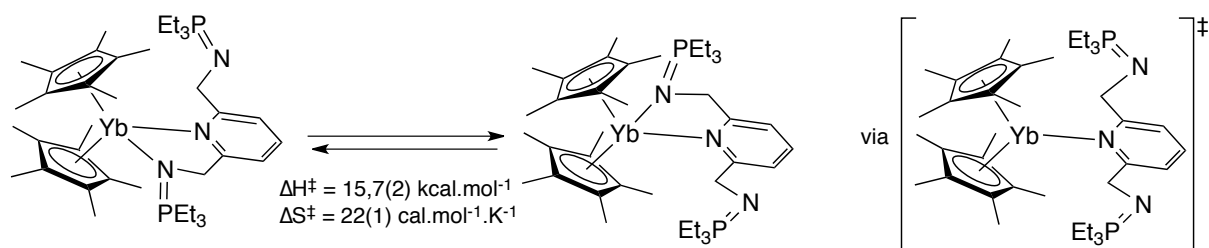


Schéma 142 - Échange en solution de $[L^{Et}YbCp^*_2]$ et état de transition proposé

Ainsi on peut proposer que l'hémilabilité du ligand L^{Et} ne s'effectue pas suivant un mécanisme d'interconversion mais plutôt par un mécanisme purement dissociatif dont l'état de transition serait un complexe dont les deux bras seraient décoordonnés. Ce type de complexe ayant été localisé dans le cas du cuivre à environ 3 kcal.mol⁻¹ au dessus de l'état de transition d'interconversion, on peut supposer que la pression stérique des Cp^* défavorise un état de transition associatif ou d'interconversion par rapport à un état de transition dissociatif.

Par la suite, la coordination entre des ligands plus encombrés (L^{Ph} et L^{Cy}) et le précurseur $[Cp^*_2Yb(OEt_2)]$ a été entreprise. Dans le cas du ligand le plus encombré (L^{Cy}) aucune réaction n'est détectée même après plusieurs heures (Schéma 143). Ceci indique que c'est la contrainte stérique des ligands Cp^* qui limite la coordination des ligands L^R et non pas l'état d'oxydation du métal comme dans le cas du cuivre.

Dans le cas du ligand L^{Ph} (Schéma 143), la RMN $^{31}P\{^1H\}$ révèle un complexe toujours diamagnétique, caractérisé par un signal unique à 16,7 ppm. La coordination en mode pinceur du ligand semblant

hautement improbable après l'exemple du complexe $[\text{L}^{\text{Et}}\text{YbCp}^*_2]$, une analyse en température variable a été conduite.

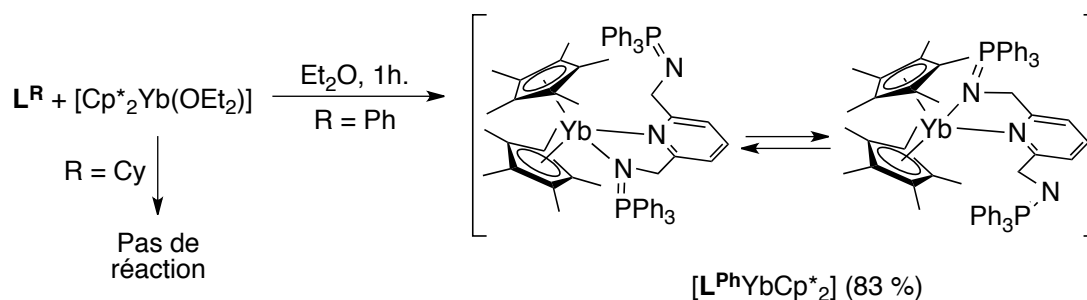


Schéma 143 - Coordination de L^{Ph} et L^{Cy} à $[\text{Cp}^*_2\text{Yb}(\text{OEt}_2)]$

Comme escompté, le signal caractéristique du complexe décoalesce lors de la descente en température mais beaucoup plus lentement que $[\text{L}^{\text{Et}}\text{YbCp}^*_2]$. Ainsi la température de coalescence peut être estimée autour de -80°C . L'analyse des données révèle une enthalpie d'activation $\Delta H^\ddagger = 7,9(3) \text{ kcal.mol}^{-1}$ en accord avec la température de coalescence, la valeur de l'entropie d'activation ($\Delta S^\ddagger = -0,7(5) \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) est plus surprenante puisque sa faible intensité ne corrèle pas bien avec le mécanisme dissociatif proposé pour $[\text{L}^{\text{Et}}\text{YbCp}^*_2]$.

Par la suite, des monocristaux du complexe $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{YbCp}^*_2]$ ont pu être obtenus et leur analyse par diffraction des rayons X est tout aussi surprenante. En effet la structure à l'état solide du complexe révèle une molécule hautement symétrique cristallographiquement ($Pmn21$) présentant seulement la coordination de la pyridine et les deux bras iminophosphoranes libres (Figure 45).

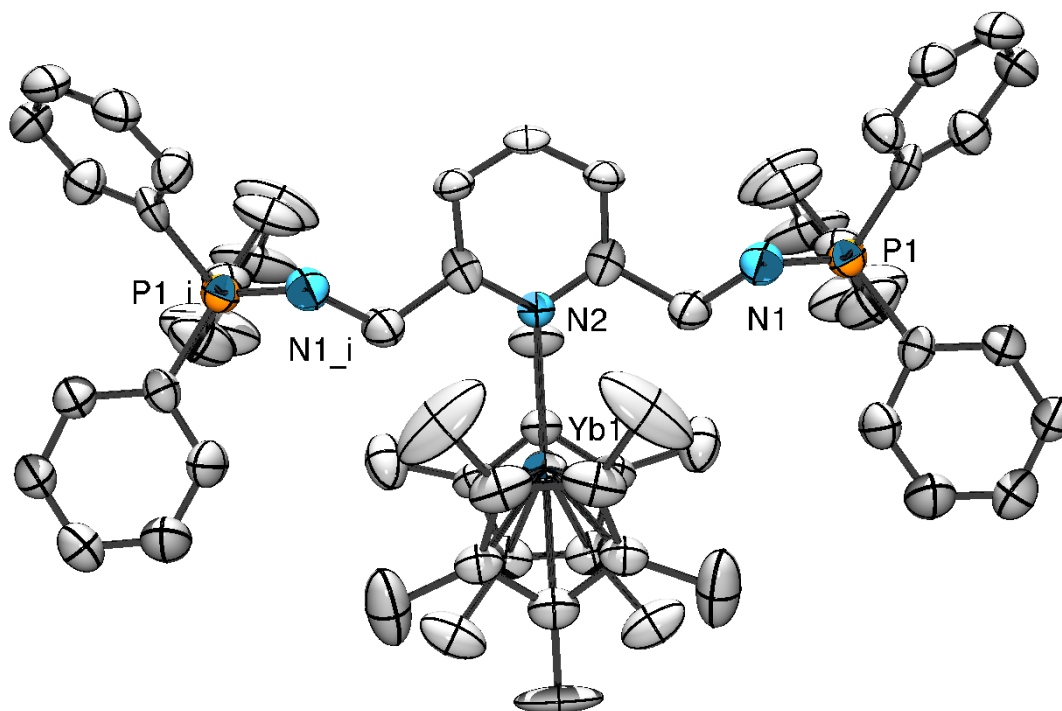


Figure 45 - ORTEP de $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{YbCp}^*_2]$ – Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté, Cp désigne un centroïde. Longueurs de liaisons (Å) et angles ($^\circ$) sélectionnés : N1-P1 1,562(8), N2-Yb1 2,53, Yb1-Cp1 2,43 ; N2-Yb1-Cp1 111,2.

Une forte diminution de la distance moyenne Cp*-Yb1 est mise en évidence (2,65 Å contre 2,77 Å dans $[\text{L}^{\text{Et}}\text{YbCp}^*_2]$, à rapprocher de la valeur de 2,66 Å dans $[\text{Cp}^*_2\text{Yb}(\text{THF})]^{45}$) et s'explique

bien par la forte diminution de la gêne stérique engendré par la décoordination des iminophosphoranes, la longueur (unique par symétrie) de liaison (N1-P1 1,562(8) Å) étant en accord avec une espèce libre.

La structure contient aussi deux molécules de toluène très désordonnées et situées à cheval sur l'axe C_2 , il est néanmoins possible de les affiner grossièrement isotropiquement pour observer leurs positionnements dans l'empilement cristallin. En particulier, l'une d'elles (Figure 46) s'avère interagir avec de nombreux fragments par des interactions de type CH- π .⁷⁹

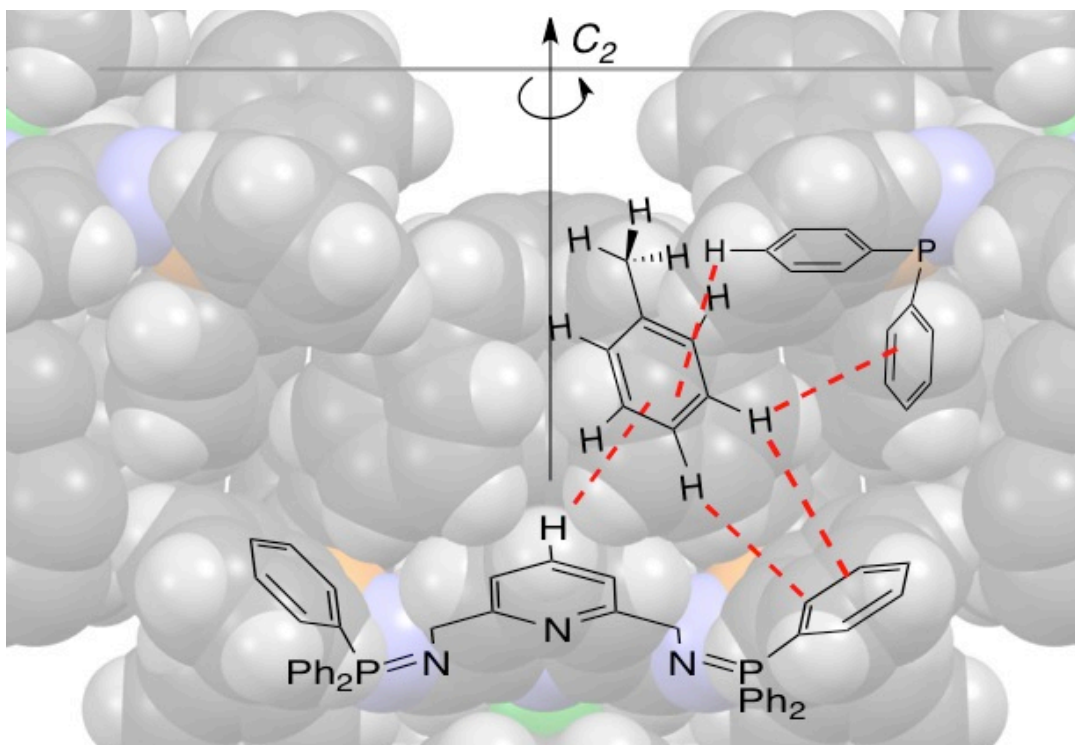
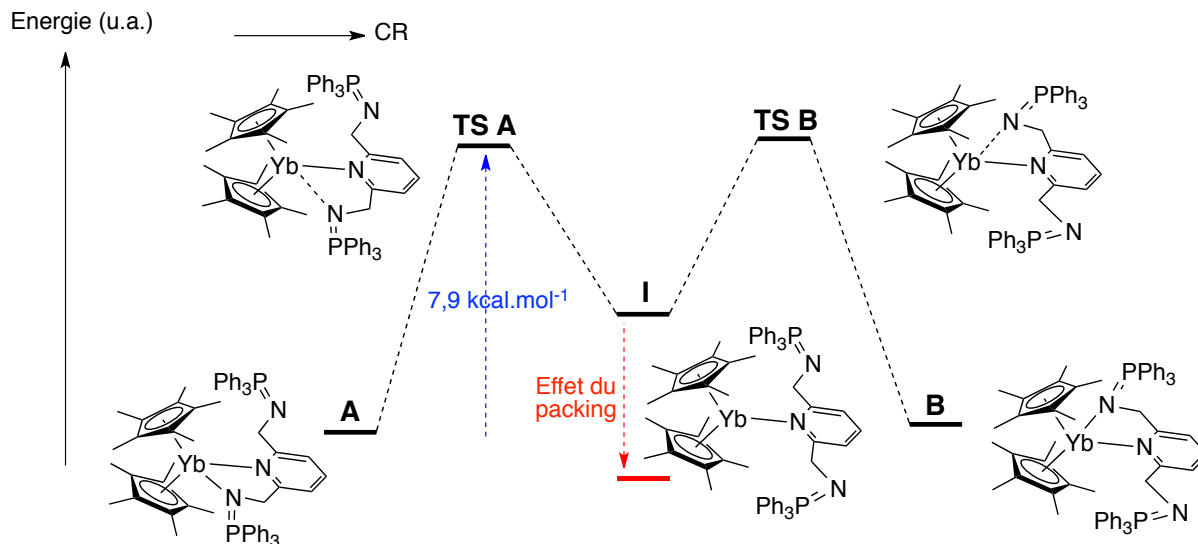


Figure 46 - Représentation schématique des interactions CH- π dans l'empilement cristallin

Une représentation schématique de ces interactions faibles est proposée à la Figure 46. De plus, la seconde molécule de toluène (située sous la première, non représentée) présente des interactions similaires avec les substituants phényles et interagit elle-même avec la molécule de toluène représentée à la Figure 46. Ces interactions faibles CH- π étant nombreuses, elles peuvent potentiellement expliquer la non correspondance entre les résultats à l'état solide et en solution. Une nouvelle analyse par diffraction des rayons X en accumulant un plus grand nombre de données pourrait permettre de modéliser certaines de ces interactions non-covalentes et ainsi de quantifier leurs caractères stabilisants ou non. Enfin une analyse NCI par DFT devrait permettre de confirmer l'existence de telles interactions d'un point de vue théorique.

Afin d'expliquer l'ensemble de ces données, le mécanisme décrit au Schéma 144 est proposé. En partant de la forme **A**, la décoordination partielle du bras iminophosphorane implique le passage par un état de transition (**TS A**) situé à 7,9 kcal.mol⁻¹ comme observé par RMN à température variable, cet état de transition est supposé être proche de la structure de **A** pour expliquer la faible valeur de l'entropie d'activation.

Schéma 144 - Mécanisme proposé pour l'échange dynamique dans $[L^{Ph}YbCp^*_2]$

À la suite de cet état de transition, une espèce intermédiaire **I** correspondant au complexe obtenu à l'état solide est formée et se trouve dans un puits de potentiel intermédiaire, le mécanisme étant symétrique, l'espèce **B** ($= A^i$) est obtenue par **TS B** ($= TS A^i$). Cet intermédiaire doit être largement stabilisé dans l'empilement cristallin. En effet, certains auteurs ont pu mettre en évidence l'influence des effets de « *packing* » sur les géométries de composés organiques et inorganiques conduisant, dans certains cas, à l'observation de formes méta-stables.^{80,81}

Pour autant l'espèce intermédiaire n'étant pas observée lors de l'expérience en température variable, le niveau de **I** doit tout de même être suffisamment élevé pour ne pas être détectable. Une expérience en température variable jusqu'à -120°C (impossible au laboratoire) pourrait permettre de répondre à cette question.

En conclusion, les ligands L^R présentent des comportements d'hémilabilité en apparence similaire au cas du cuivre(I) présenté au chapitre précédent. Pour autant les raisons comme les mécanismes de ces échanges sont bien différents : en effet ce n'est pas l'état d'oxydation du métal qui entraîne la labilité du ligand mais la gêne stérique créée par les ligands Cp^* . Par ailleurs ces échanges semblent procéder par des mécanismes dissociatifs contrairement au mécanisme d'interconversion mis en évidence pour le cuivre(I).

2. Chimie de coordination avec $[tmp_2Yb(THF)]$

L'intérêt des ligands phospholures comme substitués aux ligands cyclopentadiényles dans la chimie des lanthanides divalents a été mis en lumière au cours de l'introduction. En ce sens, le ligand tétraméthylphospholure (tmp) est l'équivalent phosphoré du ligand Cp^* et présente un encombrement très légèrement inférieur à ce dernier causé par l'absence d'un méthyle. Dans un objectif de comparaison, la coordination de la famille de ligand L^R avec le précurseur $[tmp_2Yb(THF)]$ ⁸² semble intéressante.

Ce précurseur ayant été décrit⁸² mais jamais caractérisé à l'état solide, sa cristallisation a été entreprise pour posséder une base de comparaison avec les complexes éventuellement formés. Ainsi lors de l'ajout de quelques gouttes de pyridine à une solution du complexe $[\text{tmp}_2\text{Yb}(\text{THF})]$, des monocristaux peuvent être obtenus après une nuit à -40°C et sont identifiés par diffraction des rayons X comme le complexe $[\text{tmp}_2\text{Yb}(\text{py})_2]$ (Figure 47).

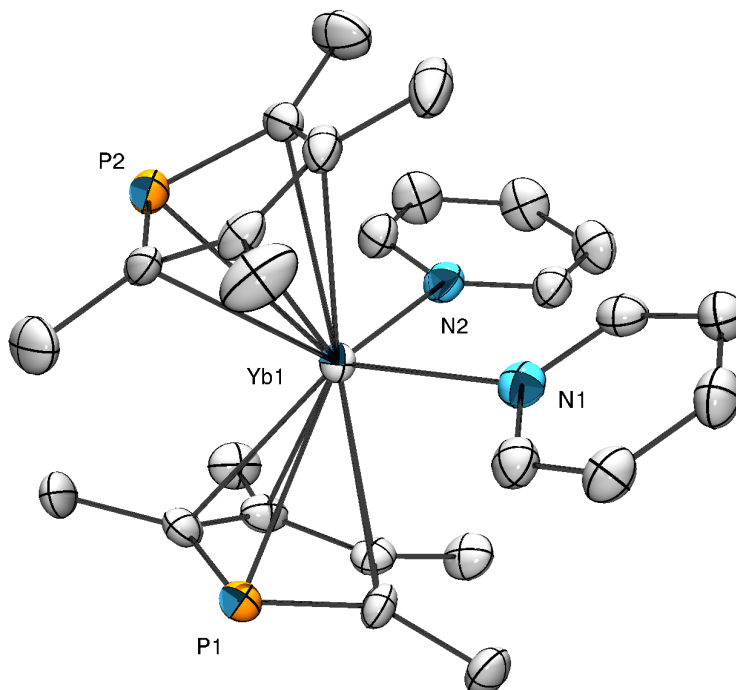


Figure 47 - ORTEP de $[\text{tmp}_2\text{Yb}(\text{py})_2]$ – Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté, tmp désigne un centroïde. Longueurs de liaisons (Å) et angles ($^\circ$) sélectionnés : N1-Yb1 2,519(5), N2-Yb1 2,515(5), Yb1-P1 2,941(2), Yb1-P2 2,903(8), Yb1-tmp1 2,525, Yb1-tmp2 2,495; N1-Yb1-N2 95,3(2), tmp1-Yb1-tmp2 136,7.

Ces éléments en main, la coordination des ligands L^{R} a été entreprise. Dans un premier temps, l'addition d'une suspension de L^{Ph} à une solution de $[\text{tmp}_2\text{Yb}(\text{THF})]$ dans l'éther diéthylique conduit à la formation d'une poudre grise/verte qui est isolée après filtration avec un rendement de 82 %.

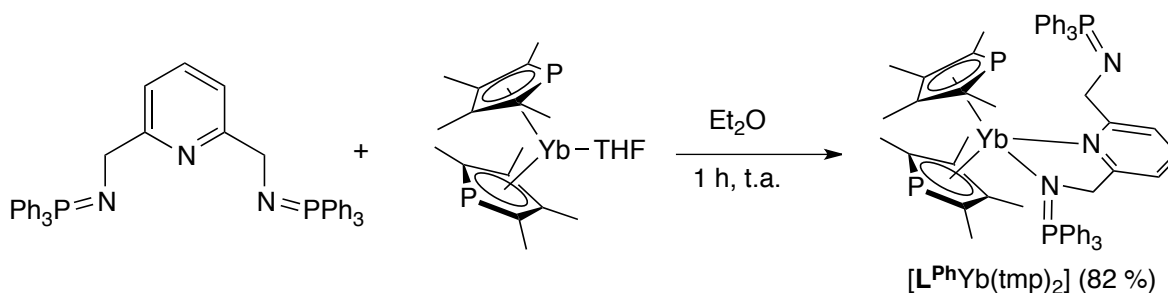


Schéma 145 - Formation de $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{Yb}(\text{tmp})_2]$

Le spectre $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du produit dans le toluène- d^8 révèle alors 3 signaux : le premier à 78 ppm comporte deux satellites séparés par une constante de couplage $^1J_{\text{YbP}}$ de 172,3 Hz et correspond au signal caractéristique d'un phospholure coordonné.^{82,83} Deux signaux à 20,3 et 5,8 ppm sont aussi présents et corrélient respectivement avec deux doublets à 4,56 et 4,78 ppm sur le spectre proton. Ces éléments tendent à proposer une structure de symétrie C_s telle que représentée au Schéma 145. Une telle géométrie a pu être confirmée par diffraction des rayons X après l'obtention de monocristaux du complexe $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{Yb}(\text{tmp})_2]$ (Figure 48). Cette structure est similaire à celle du complexe $[\text{L}^{\text{Et}}\text{YbCp}^*_2]$,

avec une légère augmentation de la liaison N1-Yb1 (2,556(2) Å contre 2,511(3) Å) sans doute causée par une plus forte interaction entre les substituants du phosphore et les ligands tmp. L'iminophosphorane ne vient pas s'insérer dans l'espace libre engendré par le positionnement des atomes de phosphores des ligands tmp, mais il fait face à deux méthyles. La principale différence avec la structure du complexe $[L^{Et}YbCp^*_2]$ réside dans la distance entre les centroïdes de chacun des ligands tmp et l'ytterbium (Yb1-tmp : 2,585 et 2,586 Å contre Yb1-Cp : 2,49 et 2,50 Å). En effet le phosphore possédant un plus gros rayon atomique, les ligands phospholures ont tendance à plus s'écarter du centre métallique.

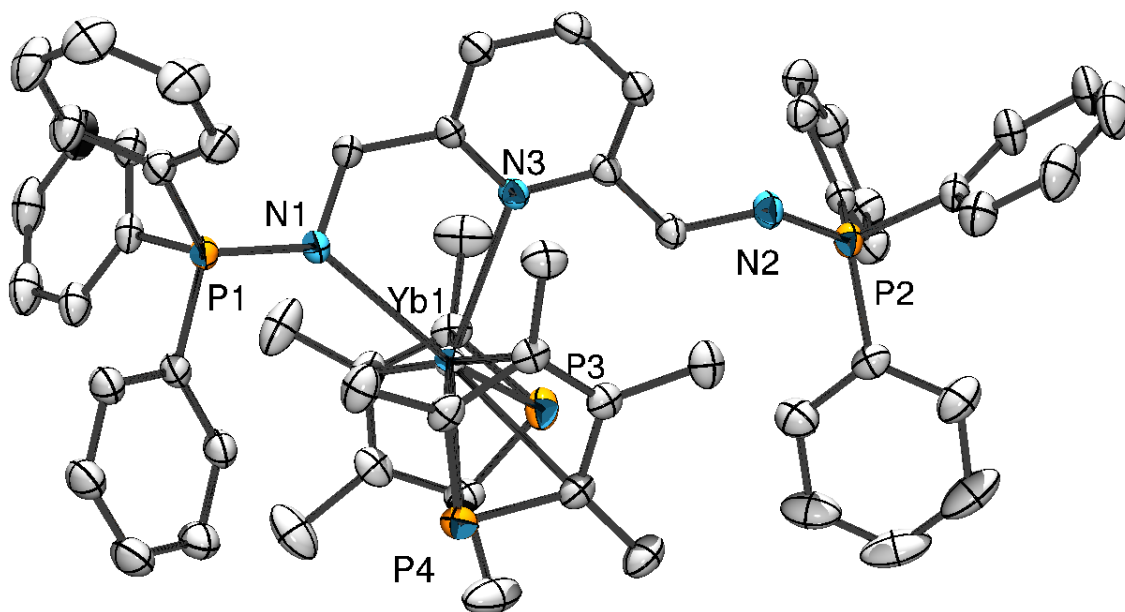


Figure 48 - ORTEP de $[L^{Ph}Yb(tmp)_2]$ – Une molécule de toluène co-cristallisée et les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté, tmp désigne un centroïde. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : N1-P1 1,600(2), N2-P2 1,561(3), N1-Yb1 2,556(2), N3-Yb1 2,562(2), Yb1-P3 2,947(1), Yb1-P4 2,9480(8), Yb1-tmp1 2,585, Yb1-tmp2 2,586; N1-Yb1-N3 70,70(7), N3-Yb1-tmp1 107,6, N3-Yb1-tmp2 103,9, tmp1-Yb1-tmp2 133,1.

Notamment, ce composé est le premier exemple d'un complexe non symétrique du ligand L^{Ph} ne présentant pas d'hémilabilité à température ambiante : ceci semble confirmer un mécanisme d'échange dissociatif dans le cas des lanthanides. En effet dans l'hypothèse d'un mécanisme associatif, les ligands phospholures, plus aptes à basculer en hapticité η^1 , devraient réduire la gêne stérique dans la sphère de coordination et donc accélérer le processus. À l'inverse dans un mécanisme dissociatif, cette adaptation permet de déstabiliser les états de transition **TS A** et **TS B** (Schéma 144) en limitant la pression stérique imposée sur le ligand par les phospholures.

Le ligand L^{Ph} présentant une coordination bidente stable vis-à-vis du précurseur $[tmp_2Yb(THF)]$, la coordination des ligands L^{Et} et L^{Cy} a été entreprise, ceux-ci présentent une plus forte basicité mais surtout des encombrements très différents de L^{Ph} .

Les réactions sont conduites dans l'éther diéthylique et après traitement, les deux composés sont obtenus sous la forme de poudres vert foncé (Schéma 146). Mais dans ces deux cas et contrairement à l'exemple du ligand L^{Ph} , seulement deux signaux sont obtenus par RMN $^{31}P\{^1H\}$.

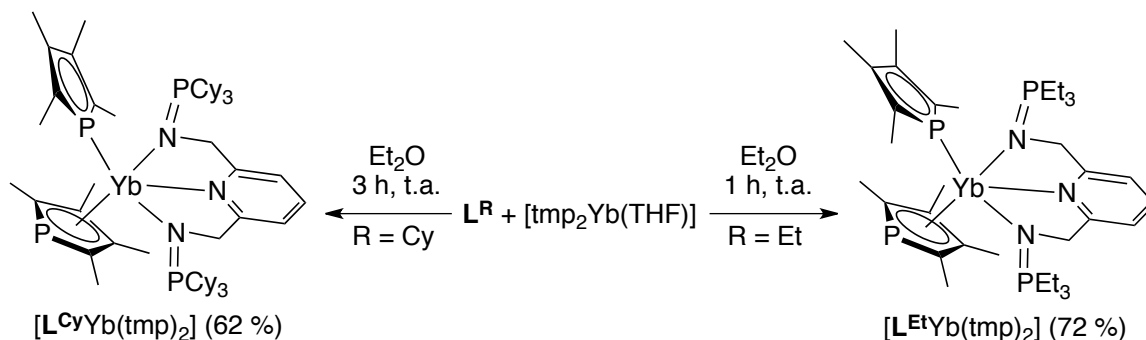


Schéma 146 - Synthèse de complexes pinceurs d'ytterbium

Pour les deux complexes, un signal autour de 78 ppm, typique des ligands phospholures, est visible. Le second signal à 47,2 ppm et 38,8 ppm, respectivement pour L^{Et} et L^{Cy} , semble en accord avec la coordination de l'imino-phosphorane, de plus des satellites sont présents sur ces pics donnant des constantes de couplages $^2J_{YbP}$ de 42,9 Hz ($[L^{Et}Yb(tmp)_2]$) et environ 47 Hz ($[L^{Cy}Yb(tmp)_2]$). Au vu des exemples précédents, cette symétrie semble résulter d'un phénomène dynamique en solution. C'est pourquoi les deux complexes ont été étudiés par RMN en température variable. Pourtant, dans les deux cas, aucune décoalescence du signal de la liaison iminophosphorane n'est observée. Ceci suggère l'existence d'un phénomène dynamique mais possédant des barrières d'activation très faibles ou bien la présence de complexes dont les ligands sont effectivement coordonnés en mode pinceur.

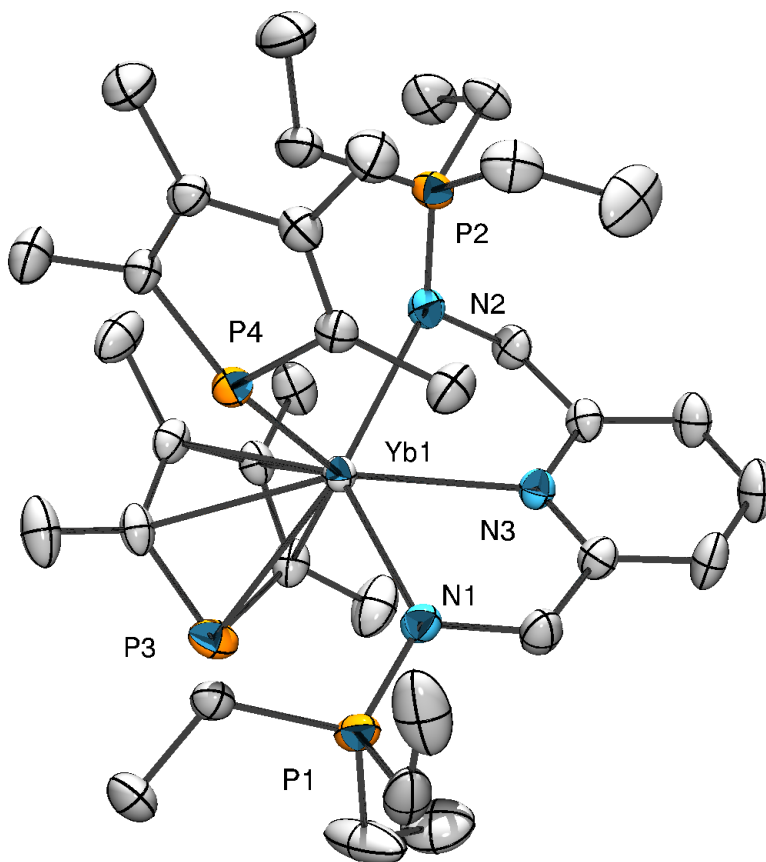


Figure 49 - ORTEP de $[L^{Et}Yb(tmp)_2]$ – Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté, tmp désigne un centroïde. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : N1-P1 1,597(3), N2-P2 1,594(3), N1-Yb1 2,512(2), N2-Yb1 2,533(2), N3-Yb1 2,493(2), Yb1-P3 3,027(1), Yb1-P4 2,9723(8), Yb1-tmp1 2,573 ; N1-Yb1-N3 65,58(8), N2-Yb1-N3 66,92(8), N3-Yb1-tmp1 123,9, P4-Yb1-tmp1 115,5.

Cette dernière hypothèse est confirmée après l'analyse de monocristaux du complexe $[\text{L}^{\text{Et}}\text{Yb}(\text{tmp})_2]$ par diffraction des rayons X (Figure 49). En effet, la structure à l'état solide met en évidence une coordination en mode pinceur du ligand L^{Et} , mais aussi le basculement d'un des ligands tmp d'une hapticité η^5 à η^1 .

L'analyse des angles et longueurs de liaison met en évidence deux métallacycles bien plus contraints que dans les complexes précédents (N1-Yb1-N3 $65,58(8)^\circ$ et N2-Yb1-N3 $66,92(8)^\circ$ contre $70,70(7)^\circ$ pour $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{Yb}(\text{tmp})_2]$ et $72,1(1)^\circ$ pour $[\text{L}^{\text{Et}}\text{YbCp}^*_2]$) qui s'explique par une diminution significative de la liaison entre la pyridine et l'ytterbium (N3-Yb1 $2,493(2)$ Å). De plus la distance entre le centroïde du ligand tmp en hapticité η^5 et l'ytterbium (Yb1-tmp1 $2,573$ Å) n'est que peu diminuée par rapport à $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{Yb}(\text{tmp})_2]$ ($2,586$ Å en moyenne). De même, la distance entre l'atome de phosphore du tmp en η^1 et l'ytterbium (Yb1-P4 $2,9723(8)$ Å) n'est pas modifiée dramatiquement par rapport à la situation η^5 dans $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{Yb}(\text{tmp})_2]$ ($2,948$ Å en moyenne). C'est donc la décooordination du système aromatique carboné du ligand phospholure qui permet de libérer l'espace nécessaire à la coordination du ligand en mode pinceur.

Une telle modification structurale, si elle est conservée en solution, doit avoir une influence sur les paramètres spectroscopiques du complexe. Pour cela les différents complexes comportant des phospholures ont été comparés (Figure 50). Tout d'abord il apparaît que la coordination d'un ligand iminophosphorane ou le changement d'hapticité observé dans $[\text{L}^{\text{Et}}\text{Yb}(\text{tmp})_2]$ n'affecte pas le déplacement chimique $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ des ligands phospholures qui restent centrés autour de 79 ppm. La constante de couplage $^1J_{\text{YbP}}$ s'avère, elle, beaucoup plus sensible aux changements structuraux.

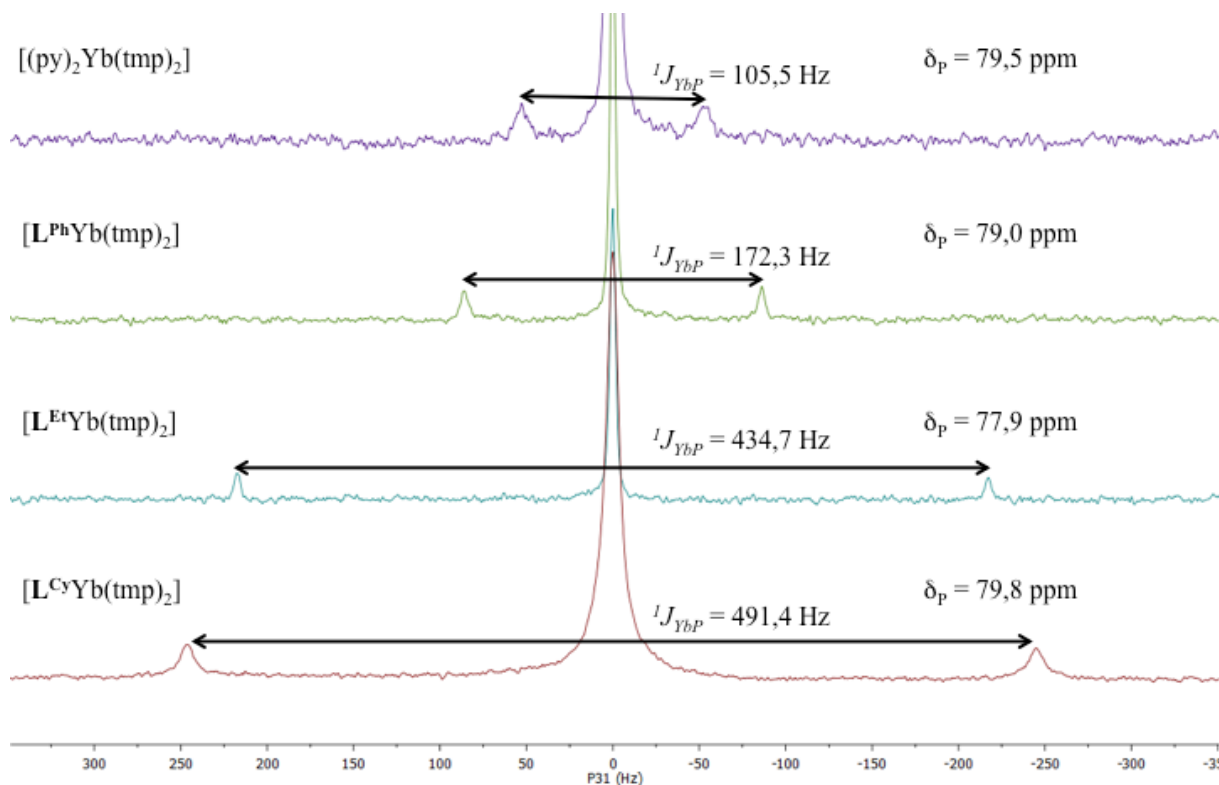


Figure 50 – Comparaison des constantes de couplage $^1J_{\text{YbP}}$ entre différents complexes phospholures, les déplacements chimiques ont été calibrés à 0 Hz, les valeurs réelles sont indiquées à droite.

A l'état solide la structure de $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{Yb}(\text{tmp})_2]$ montre une plus forte pression stérique que celle de $[(\text{py})_2\text{Yb}(\text{tmp})_2]$ mise notamment en évidence par le recul des ligands phospholures (Yb1-tmp 2,585 Å contre 2,51 Å), ceci se traduit en solution par une augmentation d'environ 60 % de la constante $^1J_{\text{YbP}}$ lors de la coordination de L^{Ph} (Figure 50).

Mais la variation la plus marquante est observée entre les complexes $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{Yb}(\text{tmp})_2]$ et $[\text{L}^{\text{Et}}\text{Yb}(\text{tmp})_2]$: le changement d'haptacité à l'état solide induit une augmentation de 250 % de la constante de couplage $^1J_{\text{YbP}}$ en solution. De plus, le complexe $[\text{L}^{\text{Cy}}\text{Yb}(\text{tmp})_2]$ présente une constante encore plus importante de 491,4 Hz suggérant une structure à l'état solide similaire à $[\text{L}^{\text{Et}}\text{Yb}(\text{tmp})_2]$ avec une haptacité η^1 accrue du ligand phospholure.

Bien que la constante de couplage ytterbium-phosphore ne soit pas souvent observée, il existe tout de même quelques descriptions de constante $^2J_{\text{YbP}}$ dans des complexes iminophosphoranes par le groupe de P. W. Roesky.^{77,78} Les constantes $^1J_{\text{YbP}}$ ont été observées pour la première fois par M. D. Fryzuk en 1990 dans des complexes phosphine⁸⁴ puis principalement dans des complexes de phosphures d'ytterbium^{85,86} par les groupes de G. W. Rabe⁸⁷⁻⁸⁹ et K. Izod^{90,91} (Schéma 147).

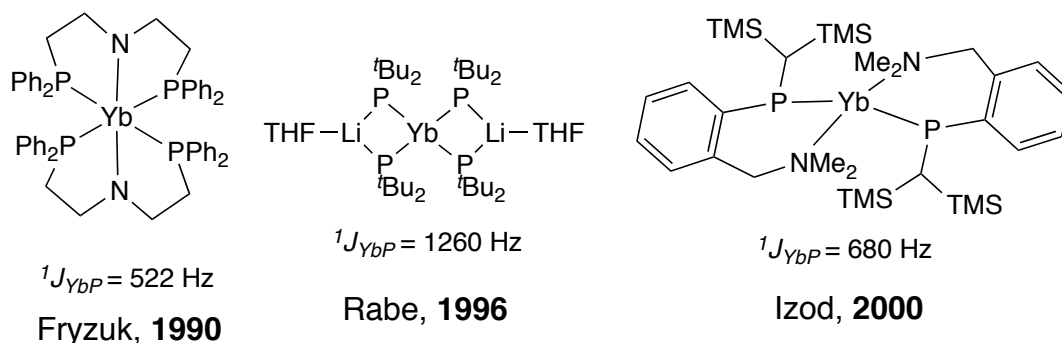


Schéma 147 - Exemples de complexes d'ytterbium divalent présentant une constante de couplage $^1J_{\text{YbP}}$

Cette constante peut prendre des valeurs extrêmes mais généralement se situe en moyenne autour de 800 Hz dans les complexes phosphures. Dans le cas des ligands phospholures, F. Nief décrit une constante de couplage de 100 Hz pour le complexe $[(\text{THF})_2\text{Yb}(\text{tmp})_2]$ et de 50 Hz pour le complexe $[(\text{THF})_2\text{Yb}(\text{dpp})_2]$ ($\text{dpp} = 2,5\text{-diphénylphospholure}$).⁸²

Enfin et comme conjecturé par l'observation des données spectroscopiques, la structure par diffraction des rayons X du complexe $[\text{L}^{\text{Cy}}\text{Yb}(\text{tmp})_2]$ a pu être obtenue et révèle effectivement une coordination en mode pinceur du ligand iminophosphorane et le positionnement très marqué d'un ligand phospholure en haptacité η^1 (Figure 51).

La structure cristallographique du complexe $[\text{L}^{\text{Cy}}\text{Yb}(\text{tmp})_2]$ est relativement similaire à celle de $[\text{L}^{\text{Et}}\text{Yb}(\text{tmp})_2]$, une augmentation générale de la pression stérique dans le complexe est tout de même visible par un accroissement des liaisons de coordination et en particulier le recul du ligand tmp en η^5 de 0,04 Å.

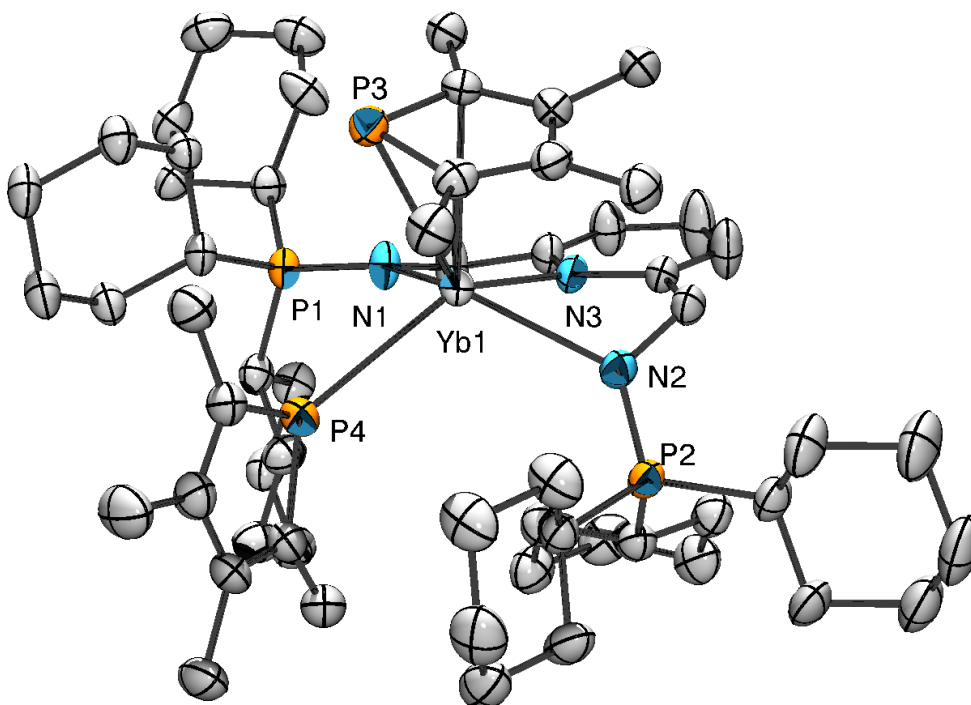


Figure 51 - ORTEP de $[L^{Cy}Yb(tmp)_2]$ – Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté, tmp désigne un centroïde. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : N1-P1 1,612(3), N2-P2 1,601(3), N1-Yb1 2,615(3), N2-Yb1 2,596(3), N3-Yb1 2,466(3), Yb1-P3 2,925(1), Yb1-P4 3,023(1), Yb1-tmp1 2,614 ; N1-Yb1-N3 66,7(1), N2-Yb1-N3 65,8(1), N3-Yb1-tmp1 105,2, P4-Yb1-tmp1 113,2.

Même si la constante de couplage $^1J_{YbP}$ met en évidence le changement d'haptacité en solution, la RMN $^{31}P\{^1H\}$ des complexes $[L^{Et}Yb(tmp)_2]$ et $[L^{Cy}Yb(tmp)_2]$ ne montre qu'un signal pour les deux phospholures quand les structures à l'état solide révèlent deux natures bien différentes pour les tmp en η^1 et η^5 . Un échange dynamique semble donc probable. En effet, des expériences de RMN en température variable sur ces deux complexes montrent une décoalescence du signal des phospholures se séparant autour de $-90^\circ C$ entre deux signaux à 81 et 68 ppm pour $[L^{Et}Yb(tmp)_2]$ et à 84 et 77 ppm pour $[L^{Cy}Yb(tmp)_2]$. Malheureusement les signaux ne sont pas assez définis à basse température pour estimer les constantes de couplage individuelles. L'analyse des spectres permet de remonter aux constantes thermodynamiques des échanges telles qu'indiquées au Schéma 148.

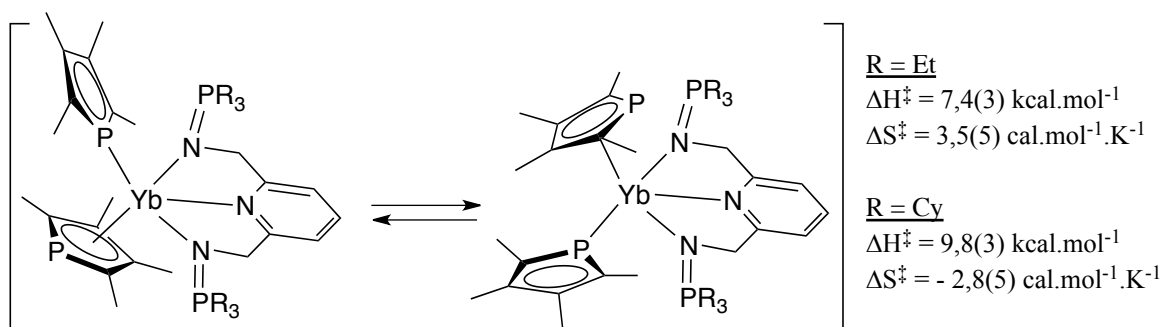


Schéma 148 - Commutation de l'haptacité en solution et constantes associées

Les enthalpies d'activation pour ces deux échanges sont en accord avec l'encombrement stérique croissant lors du passage des substituants éthyles à cyclohexyles rendant l'inversion plus difficile. L'entropie d'activation, bien que de signe différent dans les deux cas, reste faible et semble donc indiquer un mécanisme d'interconversion.

Avant de conclure, il convient d'évoquer le cas du ligand L^{Me} , la réaction de ce dernier avec $[Cp^*_2Yb(OEt_2)]$ conduit à la formation d'un produit non caractérisé. Dans le cas de sa réaction avec le précurseur $[tmp_2Yb(THF)]$, un produit tout à fait inattendu est formé (Schéma 149).

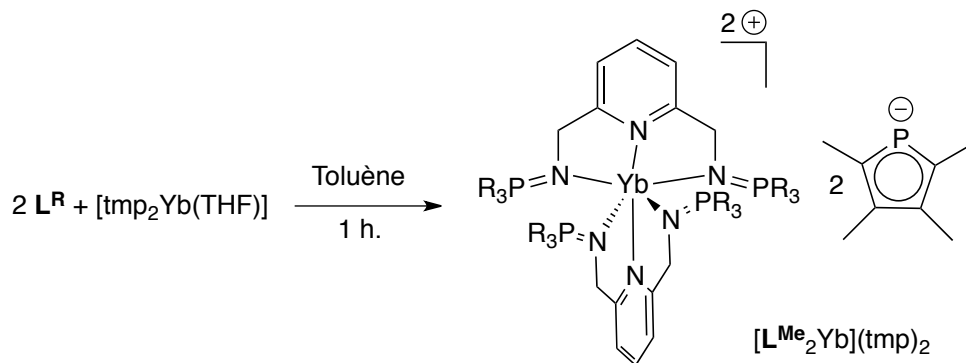


Schéma 149 - Synthèse d'un complexe homoleptique d'ytterbium possédant des contre ions phospholures

En effet lors de l'ajout d'une solution de L^{Me} à une suspension de $[tmp_2Yb(THF)]$ dans le toluène, un précipité insoluble est formé. La RMN $^{31}P\{^1H\}$ du milieu réactionnel révèle alors la disparition du ligand mais la présence de précurseur libre. L'ajout d'un second équivalent conduit alors à une conversion totale. Le précipité est difficilement solubilisé dans l'acétonitrile et des monocristaux se forment après quelques jours à $-40^\circ C$. Leur analyse révèle une structure très proche des complexes homoleptiques présentés plus haut (Figure 52) mais possédant des contre-ions tmp.

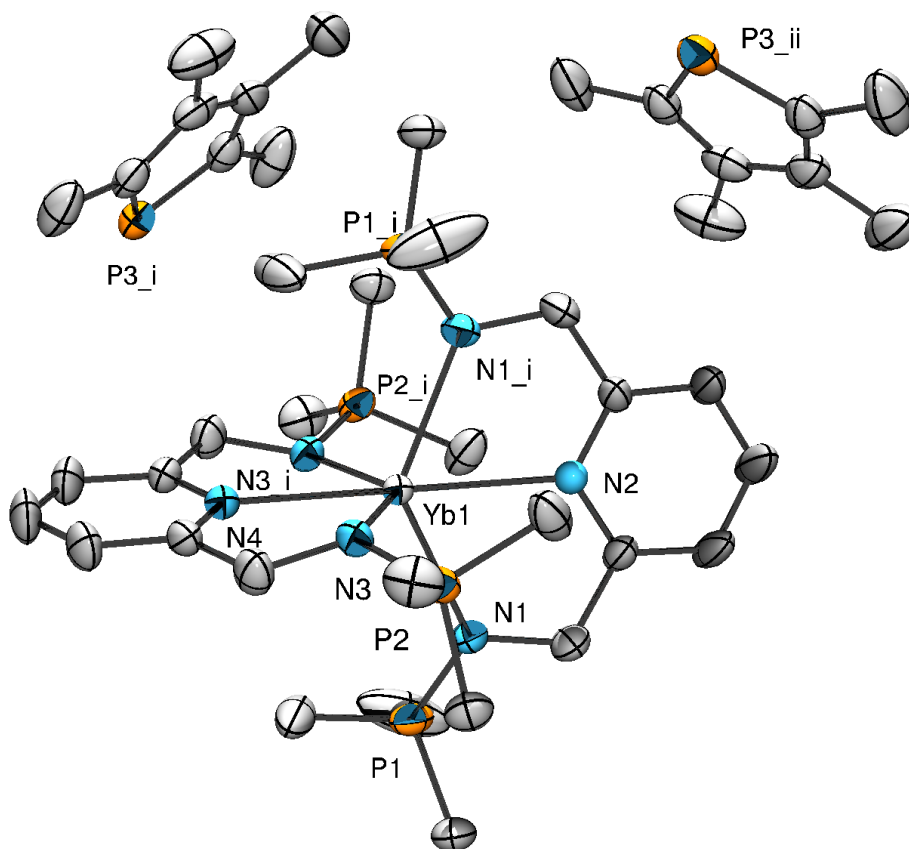


Figure 52 - ORTEP de $[L^{Me}_2Yb](tmp)_2$ – Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles ($^\circ$) sélectionnés : N1-P1 1,592(2), N3-P2 1,596(2), N1-Yb1 2,448(2), N2-Yb1 2,506(3), N3-Yb1 2,458(2) ; N1-Yb1-N1i 133,4(1), N3-Yb1-N3i 133,3(1), N1-Yb1-N2 66,69(5), N4-Yb1-N3 66,62(5).

L'ytterbium se situe dans une géométrie octaédrique renforcée par une forte symétrie cristallographique, les ligands tmp jouant le rôle de contre-ion en se positionnant sur des faces de la maille élémentaire. Même si la formation d'un telle espèce n'est pas totalement expliquée, il semble probable qu'un premier équivalent de ligand vienne se coordiner un mode pinceur sur le métal entraînant la labilité des phospholures comme mis en évidence pour les complexes $[L^{Et}Yb(tmp)_2]$ et $[L^{Cy}Yb(tmp)_2]$. La pression stérique du ligand étant moindre, un second équivalent de ligand peut alors approcher le métal et conduire par effet chélate et au retrait total des phospholures pour former le complexe caractérisé $[L^{Me}_2Yb](tmp)_2$.

3. Conclusions

La chimie de coordination de la famille de ligand L^R avec les (phospha)métalloènes d'ytterbium divalent est vaste et va de la non-coordination à la décooordination totale des ligands ancillaires de l'ytterbium. Dans le cas du ligands Cp^* , un phénomène de labilité du ligand est observé, à l'inverse dans le cas des ligands tmp, ce sont les ligands phospholures qui présentent une hémilabilité. Il est difficile de rationaliser ces résultats simplement à partir des changements d'encombrements des ligands puisqu'ils ne possèdent pas tous la même basicité, ce dernier élément jouant sans doute un rôle non négligeable mais très difficilement décorrélable des influences purement stériques.

De plus, les complexes présentant une hapticité η^1 des ligands phospholures, sont un des premiers exemples d'un telle coordination sur des complexes de lanthanides divalent monomérique, en effet les seuls autres exemples sont issus des travaux de F. Nief (Schéma 150) mais sont soit des exemples comportant un lanthanides (III) et/ou des assemblages polynucléaires où un ligand phospholures se coordonne à un métal dans un mode η^5 classique et stabilise un second métal par un mode η^1 .^{49,92,93}

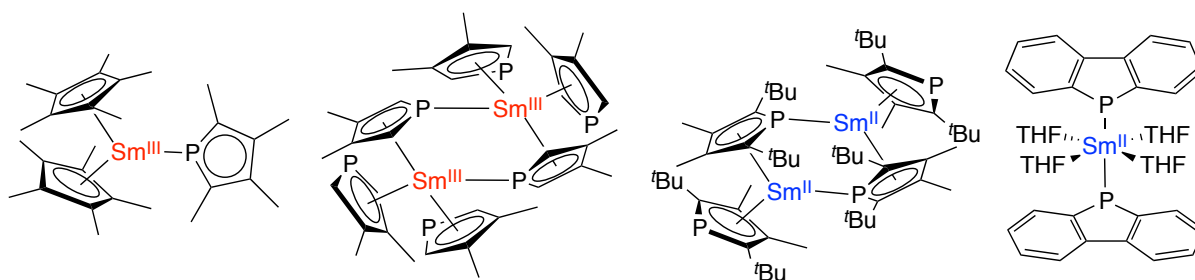


Schéma 150 - Exemples de complexes de phospholures-samarium présentant une hapticité η^1

Le seul exemple d'un lanthanide divalent monomérique possédant un phospholure η^1 a été réalisé avec un ligand très particulier possédant deux substituants phényles qui casse l'aromaticité du phospholure et confère à ce ligand un caractère de phosphore plutôt que de phospholure (Schéma 150).⁹⁴

Les complexes η^1 caractérisés peuvent donc apparaître comme des modèles stables des intermédiaires généralement proposés dans les mécanismes de RIS évoqués en introduction.

IV. Vers un transfert biélectronique : cœur pyrazine

Les complexes formés à partir des ligands L^R présentent une chimie de coordination originale mais aucun transfert électronique n'a pu être détecté entre l'ytterbium divalent et les ligands. Une stratégie afin de faciliter un tel transfert est de relever le potentiel de réduction du ligand en utilisant par exemple un cœur pyrazine.⁵⁸ De plus un tel ligand pourrait présenter deux sites de coordination pouvant donc conduire à une réduction à deux électrons. Le principe de cette approche est résumé au Schéma 151.

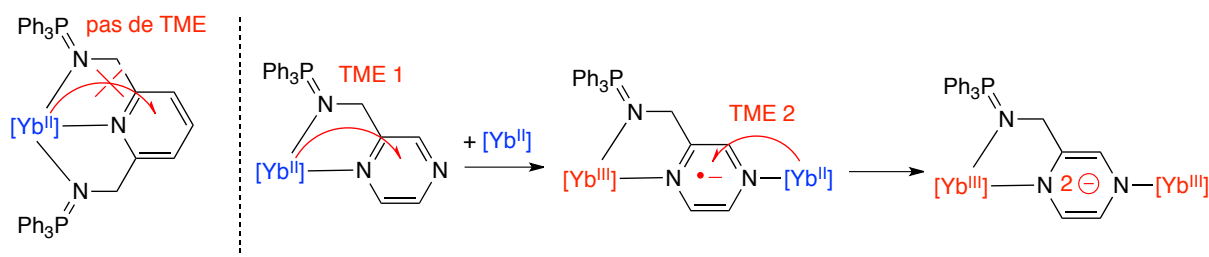


Schéma 151 - Principe de l'approche

De plus, la chimie de coordination des ligands L^R montre que la coordination en mode pinceur est rarement favorable sur les métallocènes d'ytterbium, ainsi la présence d'un unique bras iminophosphorane semble suffisante.

1. Synthèse du ligand

La synthèse du ligand à cœur pyrazine cible s'appuie sur la même séquence que la synthèse des ligands L^R . Ainsi l'acide carboxylique de la 2-méthylpyrazine est estérifié puis réduit en alcool suivant des procédures décrites.^{95,96}

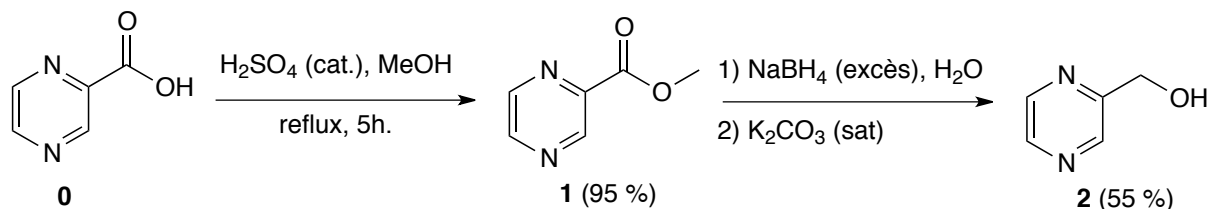


Schéma 152 - Estérification et réduction de 0

L'alcool **2** est ensuite chloré par un excès de chlorure de thionyle et enfin converti en azoture par la méthode précédemment employée (Schéma 153).⁹⁷ Au total le réactif clé **4** est obtenu avec un rendement de 27 % depuis **0**.

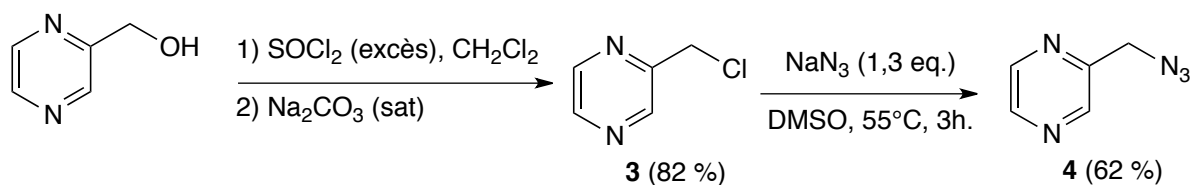
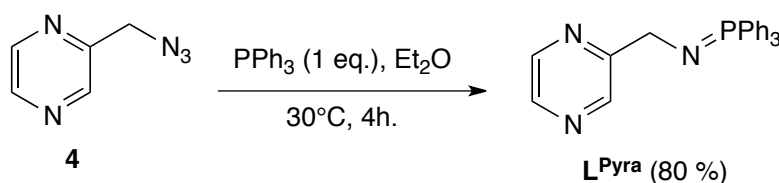


Schéma 153 - Formation de l'azoture 4

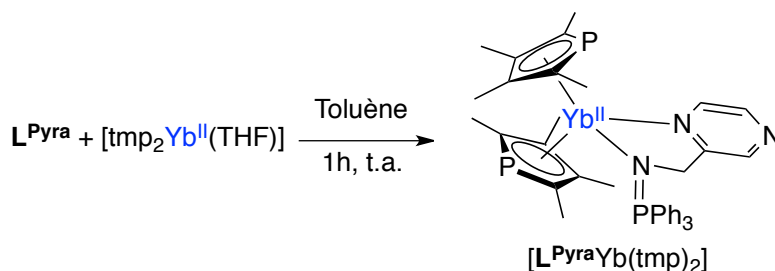
En utilisant les conditions développées pour les ligands précédents, la réaction de Staudinger permet d'obtenir le nouveau ligand L^{Pyra} avec un rendement de 80 % sous la forme d'une poudre blanche (Schéma 153). Celui-ci est caractérisé par un signal à 10.7 ppm par RMN du phosphore et un doublet ($^3J_{\text{PH}} = 14.3 \text{ Hz}$) à 4.42 ppm sur le spectre proton. Ces deux éléments sont en accord avec la formation d'une liaison $\text{N}=\text{PPh}_3$.

Schéma 154 - Synthèse du ligand L^{Pyra}

2. Réactivité avec l'ytterbium divalent

a. Ligands phospholures

Dans un premier temps la coordination du nouveau ligand L^{Pyra} a été entreprise avec un équivalent du précurseur $[\text{tmp}_2\text{Yb}(\text{THF})_2]$ dans le toluène (Schéma 155).

Schéma 155 - Synthèse de $[\text{L}^{\text{Pyra}}\text{Yb}(\text{tmp})_2]$

Après une heure d'agitation, le milieu réactionnel est analysé et révèle la présence de deux signaux mal définis (on ne détecte pas de constante $^nJ_{\text{YbP}}$ en particulier) dans le spectre $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ à 80,9 et 31,7 ppm suggérant à la fois la coordination du ligand par le bras iminophosphorane et une nature diamagnétique. Enfin, la largeur des pics laisse entendre un certain dynamisme en solution. Ceci est confirmé par la spectre proton qui ne révèle aucun pic paramagnétique mais des signaux élargis et peu définis. La cristallisation de ce composé permet de confirmer la structure proposée au Schéma 155 comme présenté à la Figure 53.

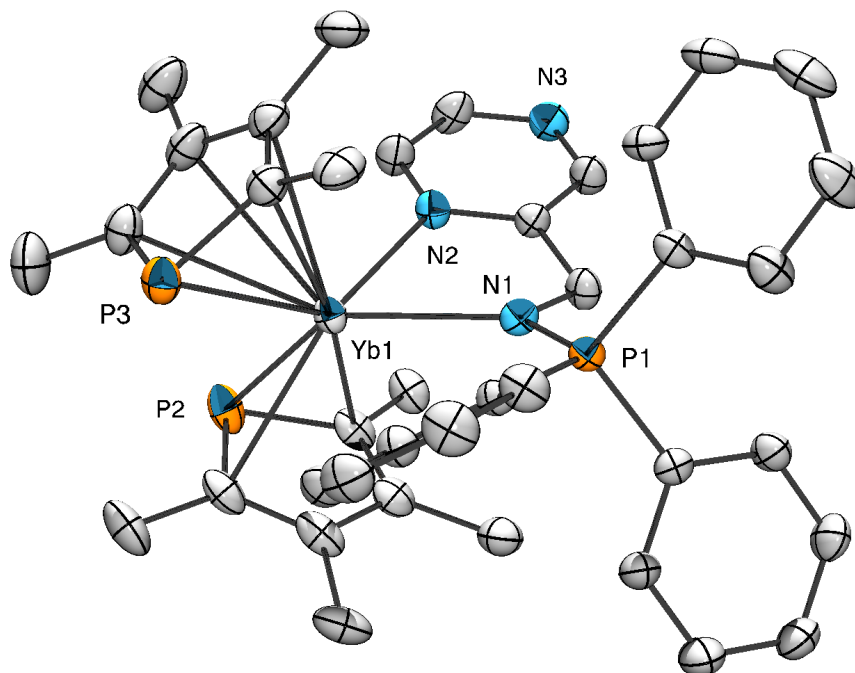


Figure 53 - ORTEP de $[L^{Pyr}Yb(tmp)_2]$ – Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté, tmp désigne un centroïde. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : N1-P1 1,595(3), N1-Yb1 2,491(3), N2-Yb1 2,508(3), Yb1-P2 2,881(1), Yb1-P3 2,975(1), Yb1-tmp1 2,574, Yb1-tmp2 2,542 ; N1-Yb1-N2 67,9(1), tmp1-Yb1-tmp2 132,3.

La structure cristallographique de $[L^{Pyr}Yb(tmp)_2]$ met en évidence un complexe de structure similaire à $[L^{Ph}Yb(tmp)_2]$. Par rapport à ce dernier les liaisons N1-Yb1 et N2-Yb1 sont raccourcies. Cela peut s'expliquer par l'absence du deuxième bras (même non coordonnant) libérant ainsi une des positions benzyliques et limitant la gêne stérique.

Afin d'évaluer si la coordination d'un second ytterbium divalent pourrait induire la réduction du ligand, un équivalent du précurseur $[tmp_2Yb(THF)_2]$ a été ajouté à une solution de $[L^{Pyr}Yb(tmp)_2]$, mais conduit simplement à des signaux de plus en plus élargi mais non paramagnétiques, suggérant un dynamisme accru en solution.

b. Ligands cyclopentadiényles

Les ligands phospholures sont connus pour stabiliser les lanthanides divalents et ainsi inhiber les transferts électroniques comme mis en évidence au cours de l'introduction. C'est pourquoi la coordination du ligand L^{Pyr} a ensuite été conduite avec le précurseur $[Cp^*_2Yb(OEt)]$.

Dans ce cas, l'ajout d'un équivalent de L^{Pyr} à une solution de $[Cp^*_2Yb(OEt)]$ dans l'éther diéthylique ou le toluène conduit à la formation d'une solution rouge foncée, l'analyse de celle-ci par RMN 1H met en évidence la formation de signaux paramagnétiques entre - 40 et + 50 ppm indiquant l'oxydation de l'ytterbium. Pour autant les signaux caractéristiques du ligand libre restent présents aussi bien par RMN proton que phosphore. En effet, l'ajout d'un second équivalent d'ytterbium(II) conduit à la disparition totale du signal en RMN $^{31}P\{^1H\}$ (l'oxydation en Yb^{III} conduit généralement à la perte du signal de l'iminophosphorane) et la présence unique de signaux paramagnétiques par RMN du proton. Ces éléments permettent de proposer la formation d'une espèce dimérique telle que représentée au Schéma 156.

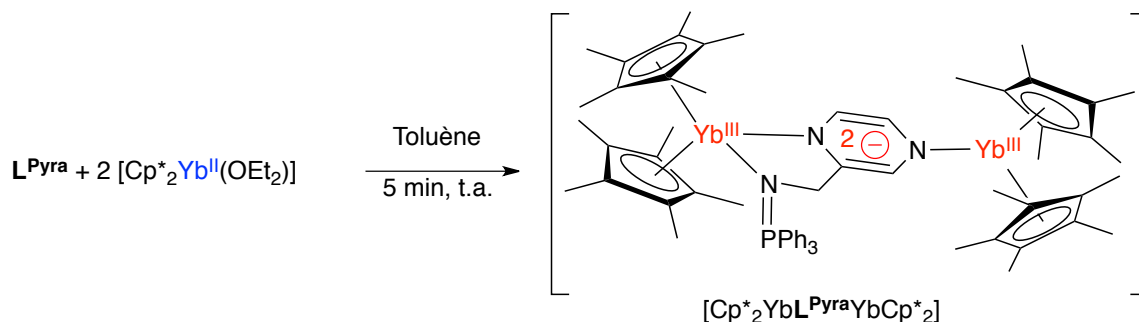
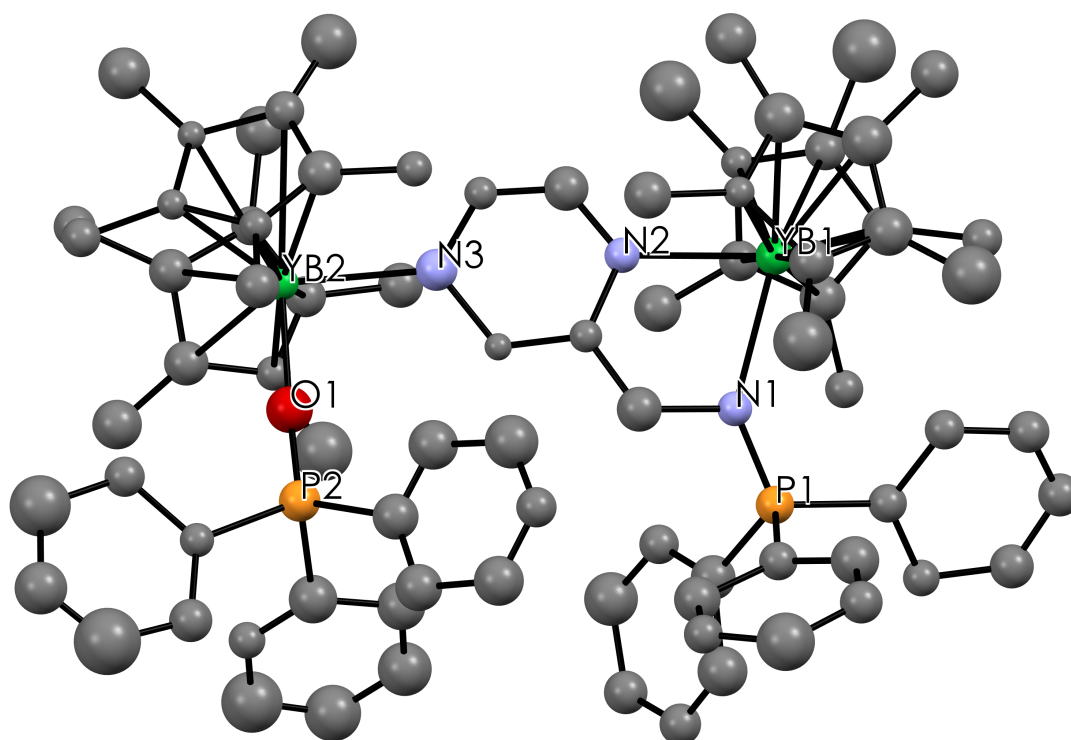
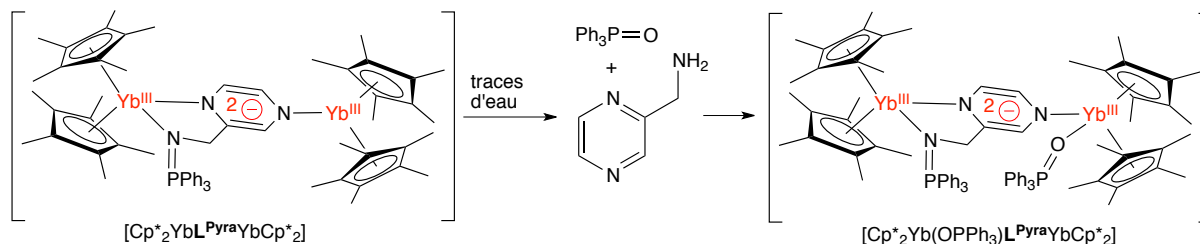


Schéma 156 - Formation supposée d'un complexe d'ytterbium(III)

L'absence de symétrie de ce composé rend sa caractérisation par RMN paramagnétique difficile, c'est pourquoi des tentatives de cristallisation ont été entreprises. Malgré plusieurs dizaines d'essais, aucun cristal permettant de confirmer une telle structure n'a pu être obtenu. Pourtant au cours d'un de ces nombreux essais, un monocristal de très mauvaise qualité a pu être obtenu et sa structure isotrope est présentée à la Figure 54.

Figure 54 - Représentation isotrope du complexe $[\text{Cp}^*_2\text{Yb}(\text{OPPh}_3)\text{L}^{\text{Pyra}}\text{Cp}^*_2\text{Yb}]$

L'espèce caractérisée présente la structure du dimère anticipé mais la sphère de coordination d'un des ytterbium est complétée par un fragment $\text{X}=\text{PPh}_3$, la très faible qualité des données ne permet pas de déterminer la nature de X avec certitude mais la longueur de la liaison $\text{P}=\text{X}$ de 1,57 Å semble pointer vers la présence d'un atome d'oxygène. Une explication pour la formation d'un tel complexe serait la présence de traces d'eau dans le solvant qui aurait été mal distillé (Schéma 157). Ces traces d'eau conduirait à l'hydrolyse du ligand créant ainsi le ligand $\text{O}=\text{PPh}_3$. Une telle explication est corroborée par la présence d'un très petit nombre de cristaux.

Schéma 157 - Formation de [Cp*₂Yb(OPPh₃)L^{Pyr}Cp*₂Yb] par hydrolyse du ligand

Même si une structure de si faible qualité ne permet que de confirmer la connectivité et ne devrait pas être regardée d'un point de vue métrique, les longueurs de liaison du cœur pyrazine sont rapportées au Schéma 158 et semblent bien mettre en évidence une réduction à deux électrons.

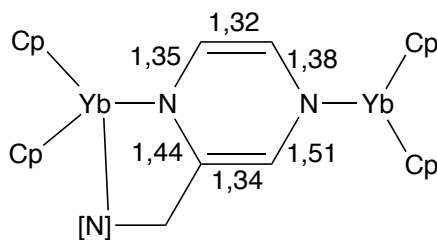


Schéma 158 - Longueurs des liaisons du cœur pyrazine

Après ce résultat mitigé mais encourageant, il semble que la présence d'un solvant ou d'une molécule coordinante permet de compléter la sphère de coordination de l'ytterbium et conduire à la cristallisation du produit. Afin de reproduire volontairement la synthèse de l'espèce diréduite piégée par l'oxyde de triphénylphosphine, un équivalent de O=PPh₃ a été ajouté à une solution de l'espèce intermédiaire [Cp*₂YbL^{Pyr}Cp*₂Yb] (Schéma 159).

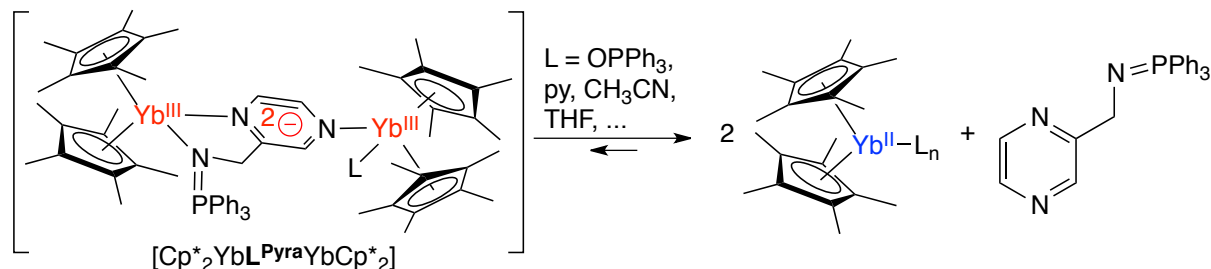


Schéma 159 - Réversibilité du transfert électronique en présence de ligands coordinants

Après une nuit à -40°C des cristaux se forment, ceux-ci sont alors analysés par diffraction des rayons X mais ne révèlent pas le produit précédemment observé mais un adduit d'ytterbium divalent avec l'oxyde de triphénylphosphine [Cp*₂Yb(OPPh₃)(THF)] (Figure 55). De même lorsque quelques gouttes de pyridine et d'acétonitrile sont ajoutées pour piéger l'intermédiaire, c'est un complexe original d'ytterbium(II) présentant deux molécules de solvant différentes dans sa sphère de coordination qui cristallise (Figure 56).

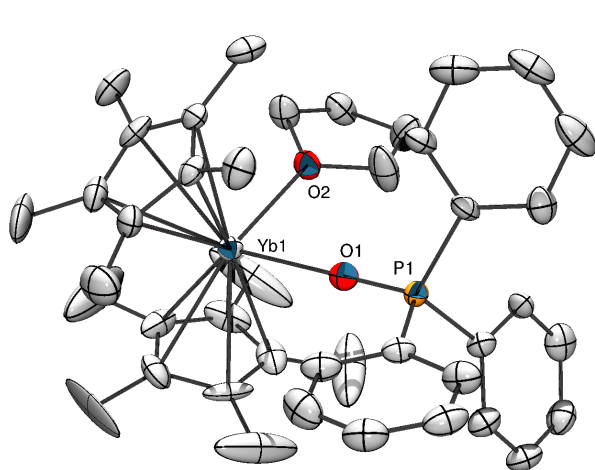


Figure 55 - ORTEP de $[Cp^*_2Yb(OPPh_3)(THF)]$ – Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : O1-Yb1 2,371(6), O2-Yb1 2,495(6) ; O1-Yb1-O2 84,0(2).

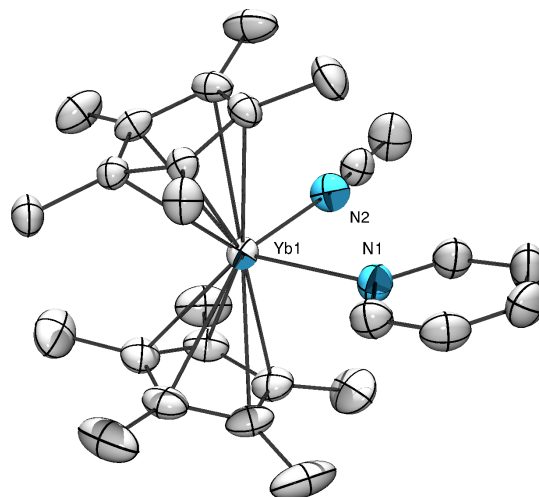


Figure 56 - ORTEP de $[Cp^*_2Yb(py)(MeCN)]$ – Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : N1-Yb1 2,486(3), N2-Yb1 2,483(3) ; N1-Yb1-N2 87,1(1).

La simple cristallisation d'impuretés ne semble pas probable puisqu'elle est massive ; et en effet l'analyse par RMN $^{31}P\{^1H\}$ et 1H révèle soit un retour total à un état divalent, soit une situation d'équilibre. On détecte notamment du ligand libre. Il existe donc un équilibre réversible entre l'espèce dimérique d'ytterbium(III) et son monomère solvaté d'ytterbium divalent.

Afin de confirmer cet équilibre, une solution du complexe $[Cp^*_2YbL^{Pyr^a}YbCp^*_2]$ a été préparée dans le THF- d^8 , puis soumise à un ajout graduel de pyridine- d^5 (Figure 57).

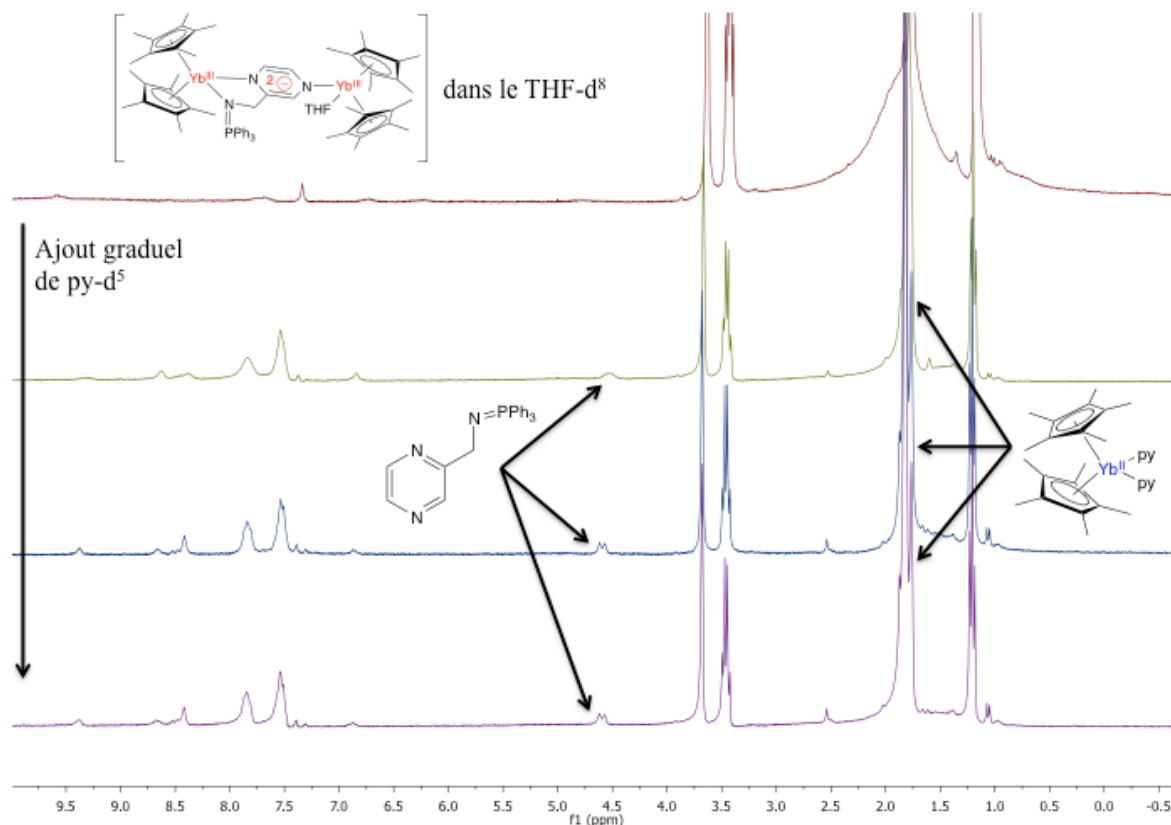


Figure 57 - Ajout graduel de pyridine à une solution de $[Cp^*_2YbL^{Pyr^a}YbCp^*_2]$

Avant l'ajout de pyridine, la solution ne présente que des signaux paramagnétiques en RMN 1H et l'absence de signal en RMN $^{31}P\{^1H\}$, confirmant la formation du dimère d'ytterbium(III), sans

doute solvato par une molécule de THF. Après l'ajout de 5 gouttes de pyridine, des signaux diamagnétiques commencent à apparaître, mais des pics paramagnétiques restent présents (Figure 57). Après l'ajout de deux fois trois gouttes de pyridine, l'ensemble des signaux du ligand L^{Pyra} sont restaurés (1H et $^{31}P\{^1H\}$), de même on note la formation d'un signal fin au déplacement chimique caractéristique des méthyles du complexe $[Cp^*_2Yb(py)_2]^{76}$ (en partie confondu avec le pic du solvant, Figure 57). Après l'ajout de ce large excès de pyridine, des pics paramagnétiques mineurs persistent, mais la solution est majoritairement diamagnétique.

Cette expérience met en évidence que ce phénomène est bien réversible et nécessite un large excès du ligand pyridine pour être renversée : ainsi on peut imaginer piéger le dimère d'ytterbium(III) par l'ajout d'un unique équivalent de pyridine. Malheureusement, lorsque cette expérience est réalisée, il s'avère que le complexe $[Cp^*Yb(py)_2]$ est bien moins soluble et cristallise facilement déplaçant ainsi l'équilibre en solution vers sa formation.

3. Conclusion

Cet équilibre semble mettre en évidence que le transfert mono-électronique (TME) et la réduction induite stériquement (RIS) sont deux phénomènes indissociables et compétitifs : plus simplement ces deux phénomènes constituent globalement un transfert électronique réversible. Pour expliquer cela le mécanisme présenté au Schéma 160 est proposé.

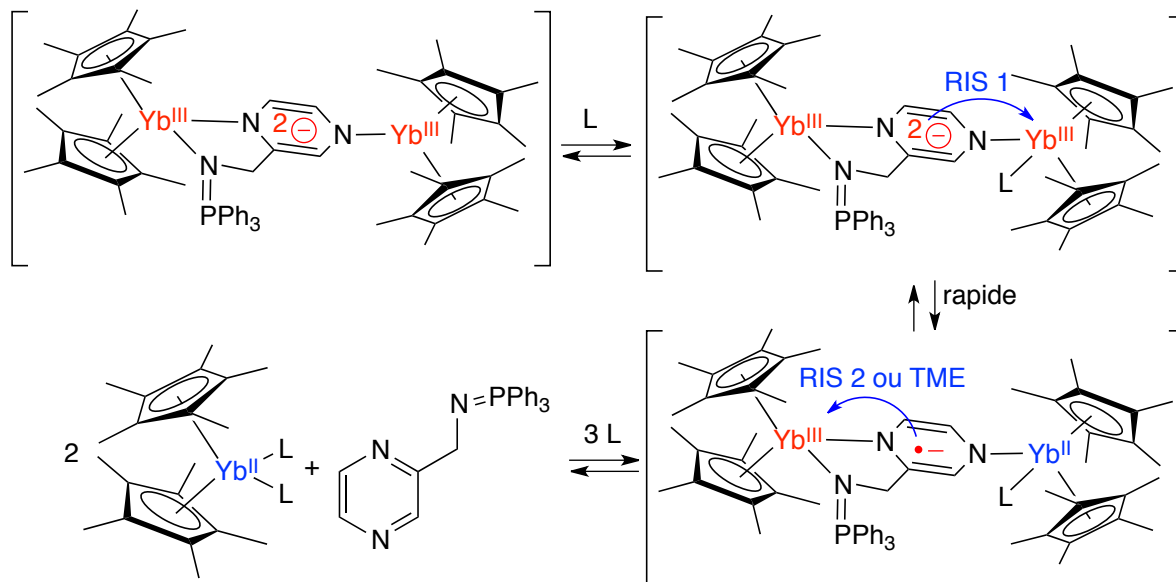


Schéma 160 - Mécanisme proposé pour l'équilibre observé

Dans un premier temps, un ligand L vient se coordonner sur le site vacant du complexe, sa coordination induit un mécanisme qui s'apparente à une RIS. Les observations expérimentales (formation d'un complexe 2:1 pour Cp^* et 1:1 pour tmp) montrent que le deuxième transfert électronique est rapide. Par la suite, un échange de ligand régénère les espèces libres. L'oxyde de triphénylphosphine induit la réversibilité plus facilement (après 1 équivalent, on détecte une forte quantité d'espèce diamagnétique, quand un équivalent de pyridine ne conduit à aucun changement

flagrant) et met donc en évidence que la première étape comporte une forte composante stérique. En revanche dans la seconde étape, l'espèce ne présente pas d'encombrement stérique accru, laissant penser que ce deuxième transfert s'effectue avant tout pour des raisons électroniques. De plus, un excès de pyridine permettant de renverser l'équilibre, toutes les étapes sont réversibles. Ce mécanisme repose tout de même sur l'hypothèse que c'est la coordination de L sur le site vacant d'un des ytterbiums qui est le déclencheur du processus.

V. Conclusions et perspectives

Ces travaux montrent tout d'abord que les ligands iminophosphoranes, même neutres, s'avèrent être d'excellents ligands pour les éléments f grâce aux propriétés de la liaison iminophosphorane. À l'image des résultats présentés au chapitre précédent pour le cuivre(I), les ligands L^R présentent un caractère hémilabile. Dans le cas de la coordination avec le décyméthylterbocène, c'est le ligand qui présente un comportement hémilabile mais celui-ci est gouverné par des effets stériques et non pas électroniques comme dans le cas du cuivre(I). Lors de la coordination sur un fragment contenant des ligands phospholures, la coordination en mode pinceur des ligands L^{Et} et L^{Cy} induit une hémilabilité des ligands phospholures. En particulier, la constante de couplage $^1J_{YbP}$ est une sonde particulièrement efficace pour caractériser la pression stérique à l'intérieur du complexe et donc ses changements d'haptacité.

De plus, ces complexes d'ytterbium divalent possédant un ligand en haptacité η^1 pourront peut-être permettre de répondre aux questions qui entourent les processus de RIS, à savoir : la décooordination partielle d'un des ligands est-elle nécessaire ? La réduction du substrat s'effectue-t-elle par l'intermédiaire du ligand ou par le métal via une réduction intermédiaire de celui-ci (Schéma 161) ?

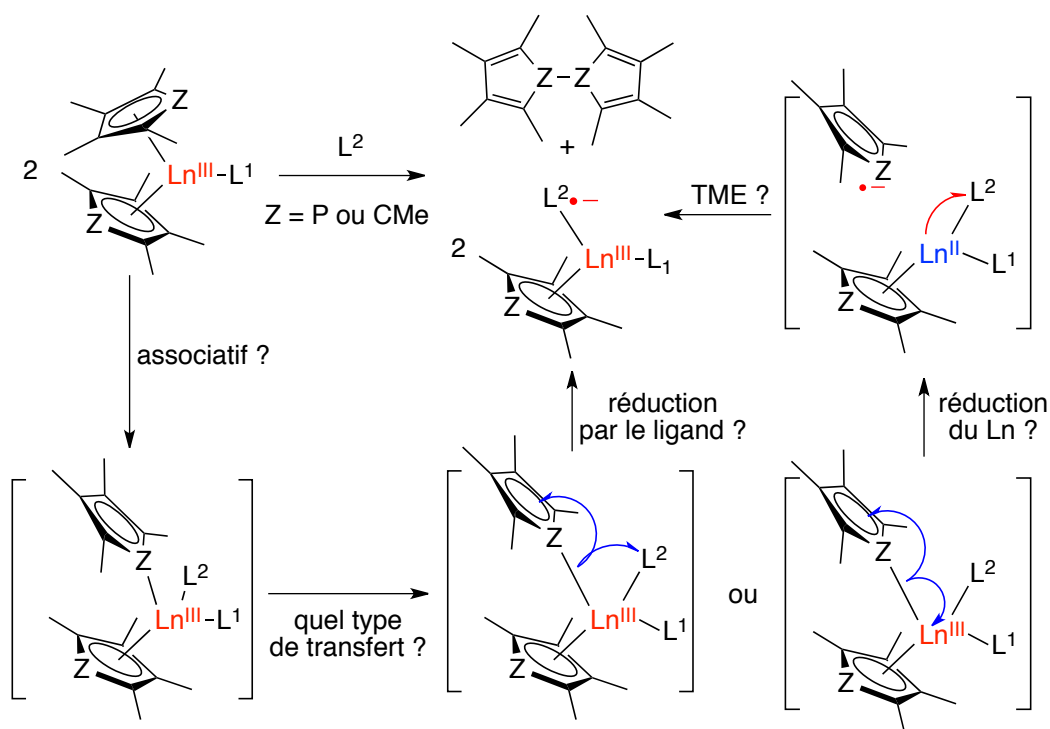


Schéma 161 - Possibilités mécanistiques pour la réduction induite stériquement

Dans le cas des ligands phospholures, les exemples des complexes $[L^{Et}Yb(tmp)_2]$ et $[L^{Cy}Yb(tmp)_2]$ décrits ici semblent confirmer les travaux antérieurs⁶⁶ sur la nécessité et la possibilité d'une transition η^5 vers η^1 et donc de confirmer la nature associative de la première étape. Dans le cas des ligands cyclopentadiényles, il n'existe toujours pas de preuve de ce type d'intermédiaire. La constante $^1J_{YbP}$ ayant été une sonde puissante dans cette étude, il est envisageable de rechercher la

constante de couplage ytterbium(171)-carbone(13) dans le cas des ligands Cp^* afin de caractériser d'éventuels intermédiaires η^1 .

Enfin ces complexes permettront peut-être de mieux comprendre la nature du transfert électronique dans les mécanismes de RIS. En effet, si l'oxydation chimique des complexes $[\text{L}^{\text{Et}}\text{Yb}(\text{tmp})_2]$ et $[\text{L}^{\text{Cy}}\text{Yb}(\text{tmp})_2]$ conduit à la formation de ligand tmp dimérisé et conserve le degré d'oxydation (II) de l'ytterbium, ce serait une preuve indirecte que la RIS s'effectue par une réduction du métal par le ligand partant. Des essais préliminaires avec le TEMPO comme oxydant n'ont pas été conclusifs puisqu'un complexe $[(\text{TEMPO})_6\text{Yb}_2]$ ne respectant pas la stœchiométrie 1:1 est formé. L'usage de sels d'argent possédant ou non un contre-ion coordinant est actuellement en cours pour essayer de répondre aux questions soulevées.

Si un mécanisme faisant intervenir la réduction intermédiaire de l'ytterbium est prouvé, la réduction induite stériquement constituerait donc un cas limite de transfert monoélectronique réversible. Ceci semble être confirmé par les résultats obtenus lors de la réaction du ligand $\text{L}^{\text{Pyr}}^{\text{a}}$ avec $[\text{Cp}^*_2\text{Yb}(\text{OEt}_2)]$ où la nature réversible du transfert électronique ne fait pas de doute.

Hormis ces considérations mécanistiques, le système développé avec $\text{L}^{\text{Pyr}}^{\text{a}}$, s'il est caractérisé correctement, pourrait s'avérer être intéressant pour effectuer des réactions biélectroniques à la surface d'un unique lanthanide en couplant deux séquences de RIS puis TME et ainsi isoler par exemple des chalcogénures terminaux, encore jamais observé.

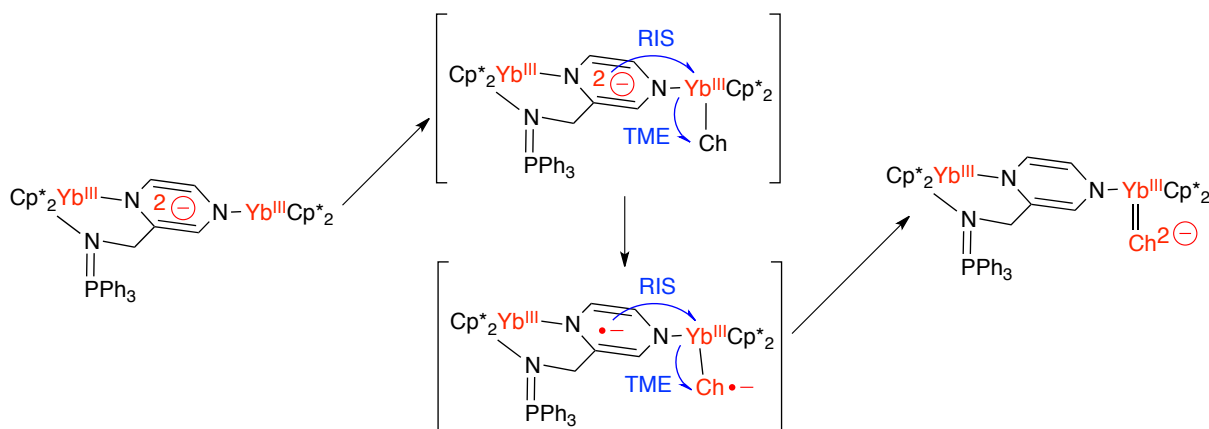


Schéma 162 - Réactivité hypothétique de $\text{L}^{\text{Pyr}}^{\text{a}}$

VI. Bibliographie

- (1) *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*; Morss, L. R., Edelstein, N. M., Fuger, J., Eds.; Springer Netherlands: Dordrecht, 2011.
- (2) Kindra, D. R.; Evans, W. J. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (18), 8865–8882.
- (3) Andrea, T.; Eisen, M. S. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37* (3), 550–567.
- (4) Hervé, A.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M.; Berthet, J.-C. *Organometallics* **2014**, *33* (8), 2088–2098.
- (5) Button, Z. E.; Higgins, J. A.; Suvova, M.; Cloke, F. G. N.; Roe, S. M. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (6), 2588–2596.
- (6) Pitzer, K. S. *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12* (8), 271–276.
- (7) Neidig, M. L.; Clark, D. L.; Martin, R. L. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257* (2), 394–406.
- (8) Pyykko, P. *Chem. Rev.* **1988**, *88* (3), 563–594.
- (9) Seth, M.; Dolg, M.; Fulde, P.; Schwerdtfeger, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (24), 6597–6598.
- (10) Seitz, M.; Oliver, A. G.; Raymond, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (36), 11153–11160.
- (11) Hans Wedepohl, K. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1995**, *59* (7), 1217–1232.
- (12) Davies, R. V.; Kennedy, J.; McIlroy, R. W.; Spence, R.; Hill, K. M. *Nature* **1964**, *203*, 1110–1115.
- (13) Wilson, R. E.; Skanthakumar, S.; Burns, P. C.; Soderholm, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (42), 8043–8045.
- (14) Eaborn, C.; Hitchcock, P. B.; Izod, K.; Smith, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116* (26), 12071–12072.
- (15) Persson, I.; D'Angelo, P.; De Panfilis, S.; Sandström, M.; Eriksson, L. *Chem. – Eur. J.* **2008**, *14* (10), 3056–3066.
- (16) Husain, M.; Batra, A.; Srivastava, K. S. *Polyhedron* **1989**, *8* (9), 1233–1237.
- (17) Tsuruta, H.; Imamoto, T.; Yamaguchi, K. *Chem. Commun.* **1999**, 1703–1704.
- (18) Murad, E.; Hildenbrand, D. L. *J. Chem. Phys.* **1980**, *73* (8), 4005–4011.
- (19) Morss, L. R. *Chem. Rev.* **1976**, *76* (6), 827–841.
- (20) Meyer, G. *Chem. Rev.* **1988**, *88* (1), 93–107.
- (21) Bochkarev, M. N.; Fagin, A. A. *Chem. – Eur. J.* **1999**, *5* (10), 2990–2992.
- (22) Bochkarev, M. N.; Fedushkin, I. L.; Fagin, A. A.; Petrovskaya, T. V.; Ziller, J. W.; Broomhall-Dillard, R. N. R.; Evans, W. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36* (1-2), 133–135.
- (23) Evans, W. J.; Allen, N. T.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (47), 11749–11750.
- (24) Bochkarev, M. N.; Fedushkin, I. L.; Dechert, S.; Fagin, A. A.; Schumann, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40* (17), 3176–3178.
- (25) Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Maron, L.; Protchenko, A. V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (8), 1488–1491.
- (26) MacDonald, M. R.; Bates, J. E.; Ziller, J. W.; Furche, F.; Evans, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (26), 9857–9868.
- (27) Fieser, M. E.; MacDonald, M. R.; Krull, B. T.; Bates, J. E.; Ziller, J. W.; Furche, F.; Evans, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (1), 369–382.
- (28) MacDonald, M. R.; Bates, J. E.; Fieser, M. E.; Ziller, J. W.; Furche, F.; Evans, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (20), 8420–8423.
- (29) Girard, P.; Namy, J. L.; Kagan, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102* (8), 2693–2698.

- (30) Szostak, M.; Procter, D. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (37), 9238–9256.
- (31) Molander, G. A.; Harris, C. R. *Chem. Rev.* **1996**, *96* (1), 307–338.
- (32) Szostak, M.; Fazakerley, N. J.; Parmar, D.; Procter, D. J. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (11), 5959–6039.
- (33) Just-Baringo, X.; Procter, D. J. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48* (5), 1263–1275.
- (34) Procter, D. J.; Flowers, R. A.; Skrydstrup, T. *Organic Synthesis using Samarium Diiodide*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2009.
- (35) Ready, J. M.; Reisman, S. E.; Hirata, M.; Weiss, M. M.; Tamaki, K.; Ovaska, T. V.; Wood, J. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43* (10), 1270–1272.
- (36) Reisman, S. E.; Ready, J. M.; Weiss, M. M.; Hasuoka, A.; Hirata, M.; Tamaki, K.; Ovaska, T. V.; Smith, C. J.; Wood, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (6), 2087–2100.
- (37) Parmar, D.; Price, K.; Spain, M.; Matsubara, H.; Bradley, P. A.; Procter, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (8), 2418–2420.
- (38) Evans, W. J.; Allen, N. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (9), 2118–2119.
- (39) Evans, W. J.; Workman, P. S.; Allen, N. T. *Org. Lett.* **2003**, *5* (12), 2041–2042.
- (40) Fagin, A. A.; Balashova, T. V.; Kusyaev, D. M.; Kulikova, T. I.; Glukhova, T. A.; Makarenko, N. P.; Kurskii, Y. A.; Evans, W. J.; Bochkarev, M. N. *Polyhedron* **2006**, *25* (5), 1105–1110.
- (41) Wilkinson, G.; Birmingham, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76* (23), 6210–6210.
- (42) Fischer, E. O.; Fischer, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3* (2), 132–133.
- (43) Fischer, E. O.; Fischer, H. *J. Organomet. Chem.* **1965**, *3* (3), 181–187.
- (44) Watt, G. W.; Gillow, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91* (3), 775–776.
- (45) Tilley, T. D.; Andersen, R. A.; Spencer, B.; Ruben, H.; Zalkin, A.; Templeton, D. H. *Inorg. Chem.* **1980**, *19* (10), 2999–3003.
- (46) Evans, W. J.; Grate, J. W.; Choi, H. W.; Bloom, I.; Hunter, W. E.; Atwood, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107* (4), 941–946.
- (47) Nief, F. *Dalton Trans.* **2010**, *39* (29), 6589–6598.
- (48) Jaroschik, F.; Momin, A.; Nief, F.; Le Goff, X.-F.; Deacon, G. B.; Junk, P. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48* (6), 1117–1121.
- (49) Turcitu, D.; Nief, F.; Ricard, L. *Chem. – Eur. J.* **2003**, *9* (20), 4916–4923.
- (50) Berg, D. J.; Burns, C. J.; Andersen, R. A.; Zalkin, A. *Organometallics* **1989**, *8* (8), 1865–1870.
- (51) Evans, W. J. *J. Alloys Compd.* **2009**, *488* (2), 493–510.
- (52) Evans, W. J.; Drummond, D. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110* (9), 2772–2774.
- (53) Evans, W. J.; Ulibarri, T. A.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110* (20), 6877–6879.
- (54) Evans, W. J.; Allen, N. T.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (32), 7927–7928.
- (55) Evans, W. J. *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (9), 3435–3449.
- (56) Evans, W. J.; Lee, D. S.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (2), 454–455.
- (57) Schultz, M.; Boncella, J. M.; Berg, D. J.; Tilley, T. D.; Andersen, R. A. *Organometallics* **2002**, *21* (3), 460–472.
- (58) Berg, D. J.; Boncella, J. M.; Andersen, R. A. *Organometallics* **2002**, *21* (22), 4622–4631.
- (59) Nocton, G.; Lukens, W. W.; Booth, C. H.; Rozenel, S. S.; Medling, S. A.; Maron, L.; Andersen, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (24), 8626–8641.
- (60) Labouille, S.; Nief, F.; Le Goff, X.-F.; Maron, L.; Kindra, D. R.; Houghton, H. L.; Ziller, J. W.; Evans, W. J. *Organometallics* **2012**, *31* (14), 5196–5203.
- (61) Evans, W. J.; Gonzales, S. L.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (19), 7423–7424.

- (62) Evans, W. J.; Forrestal, K. J.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (36), 9273–9282.
- (63) Evans, W. J.; Rabe, G. W.; Ziller, J. W.; Doedens, R. J. *Inorg. Chem.* **1994**, *33* (13), 2719–2726.
- (64) Evans, W. J. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206–207*, 263–283.
- (65) Evans, W. J. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *647* (1–2), 2–11.
- (66) Jacquot, L.; Xémard, M.; Clavaguéra, C.; Nocton, G. *Organometallics* **2014**, *33* (15), 4100–4106.
- (67) Evans, W. J.; Kozimor, S. A.; Ziller, J. W. *Chem. Commun.* **2005**, 4681–4683.
- (68) MacDonald, M. R.; Fieser, M. E.; Bates, J. E.; Ziller, J. W.; Furche, F.; Evans, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (36), 13310–13313.
- (69) La Pierre, H. S.; Scheurer, A.; Heinemann, F. W.; Hieringer, W.; Meyer, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (28), 7158–7162.
- (70) Liddle, S. T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (30), 8604–8641.
- (71) King, D. M.; Tuna, F.; McInnes, E. J. L.; McMaster, J.; Lewis, W.; Blake, A. J.; Liddle, S. T. *Science* **2012**, *337* (6095), 717–720.
- (72) Frey, A. S. P.; Cloke, F. G. N.; Coles, M. P.; Maron, L.; Davin, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (30), 6881–6883.
- (73) Schmidt, A.-C.; Heinemann, F. W.; Maron, L.; Meyer, K. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (24), 13142–13153.
- (74) Tilley, T. D.; Boncella, J. M.; Berg, D. J.; Burns, C. J.; Andersen, R. A.; Lawless, G. A.; Edelman, M. A.; Lappert, M. F. In *Inorganic Syntheses*; Ginsberg, A. P., Ed.; John Wiley & Sons, Inc., 1990; pp 146–150.
- (75) Anderson, N. H.; Odoh, S. O.; Yao, Y.; Williams, U. J.; Schaefer, B. A.; Kiernicki, J. J.; Lewis, A. J.; Goshert, M. D.; Fanwick, P. E.; Schelter, E. J.; Walensky, J. R.; Gagliardi, L.; Bart, S. C. *Nat. Chem.* **2014**, *6* (10), 919–926.
- (76) Tilley, T. D.; Andersen, R. A.; Spencer, B.; Zalkin, A. *Inorg. Chem.* **1982**, *21* (7), 2647–2649.
- (77) Marks, S.; Heck, J. G.; Habicht, M. H.; Oña-Burgos, P.; Feldmann, C.; Roesky, P. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (41), 16983–16986.
- (78) Schmid, M.; Oña-Burgos, P.; Guillaume, S. M.; Roesky, P. W. *Dalton Trans.* **2015**.
- (79) Martinez, C. R.; Iverson, B. L. *Chem. Sci.* **2012**, *3* (7), 2191–2201.
- (80) Buntine, M. A.; Hall, V. J.; Kosovel, F. J.; Tiekink, E. R. T. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102* (14), 2472–2482.
- (81) Dauber, P.; Hagler, A. T. *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13* (4), 105–112.
- (82) Nief, F.; Ricard, L.; Mathey, F. *Polyhedron* **1993**, *12* (1), 19–26.
- (83) Nief, F.; Ricard, L. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 23, 2723–2724.
- (84) Fryzuk, M. D.; Haddad, T. S.; Berg, D. J. *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *99*, 137–212.
- (85) Basalov, I. V.; Lyubov, D. M.; Fukin, G. K.; Cherkasov, A. V.; Trifonov, A. A. *Organometallics* **2013**, *32* (5), 1507–1516.
- (86) Karsch, H. H.; Ferazin, G.; Kooijman, H.; Steigelmann, O.; Schier, A.; Bissinger, P.; Hiller, W. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *482* (1–2), 151–167.
- (87) Rabe, G. W.; Riede, J.; Schier, A. *Inorg. Chem.* **1996**, *35* (1), 40–45.
- (88) Rabe, G. W.; Yap, G. P. A.; Rheingold, A. L. *Inorg. Chem.* **1997**, *36* (15), 3212–3215.
- (89) Rabe, G. W.; Guzei, I. A.; Rheingold, A. L. *Inorg. Chem.* **1997**, *36* (22), 4914–4915.
- (90) Clegg, W.; Izod, K.; Liddle, S. T.; O’Shaughnessy, P.; Sheffield, J. M. *Organometallics* **2000**, *19* (11), 2090–2096.
- (91) Izod, K.; O’Shaughnessy, P.; Sheffield, J. M.; Clegg, W.; Liddle, S. T. *Inorg. Chem.* **2000**, *39* (21), 4741–4748.
- (92) Nief, F.; Ricard, L. *Organometallics* **2001**, *20* (18), 3884–3890.

- (93) Gosink, H.-J.; Nief, F.; Ricard, L.; Mathey, F. *Inorg. Chem.* **1995**, *34* (6), 1306–1307.
- (94) Nief, F.; Ricard, L. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *464* (2), 149–154.
- (95) Bradbury, R.; Kettle, J. 4-Anilino-Quinazoline Derivatives as Antiproliferative Agents. WO2004093880 (A1), November 4, 2004.
- (96) Kim, J.-W.; Choi, K.-D.; Lim, J.-W.; Lee, K.-H.; Lee, S.-H. Method for Preparing Oltipraz. WO2004048369 (A1), June 10, 2004.
- (97) Alvarez, S. G.; Alvarez, M. T. *Synthesis* **1997**, 413–414.

Quatrième Chapitre

Synthèse et chimie de coordination de ligands mixtes iminophosphorane- phosphine

I. Synthèse de ligands mixtes

Au cours des chapitres précédents, la synthèse et la chimie de coordination de ligand pinceur iminophosphoranes symétriques ont été étudiées. Pour autant de tels ligands ne possèdent pas de protons benzyliques acides, capable d'induire un phénomène de coopération métal-ligand comme décrit au cours du chapitre introductif. En effet, la présence de la fonction iminophosphorane crée une charge partielle négative sur l'atome d'azote et rend la déprotonation en α de celui-ci difficile, voire impossible.

Les avantages et les divergences de réactivité dues au ligand $^t\text{BuPNN}$ développés par D. Milstein ont été abordés au cours du chapitre introductif, en particulier la plus grande hémilabilité de la fonction amine semble jouer un rôle décisif sur certaines vitesses de réactions et dans certains cas sur la sélectivité de celles-ci. Les étapes clés d'un mécanisme simplifié faisant intervenir la coopération-métal et l'hémilabilité de $^t\text{BuPNN}$ sont rappelées au Schéma 163.

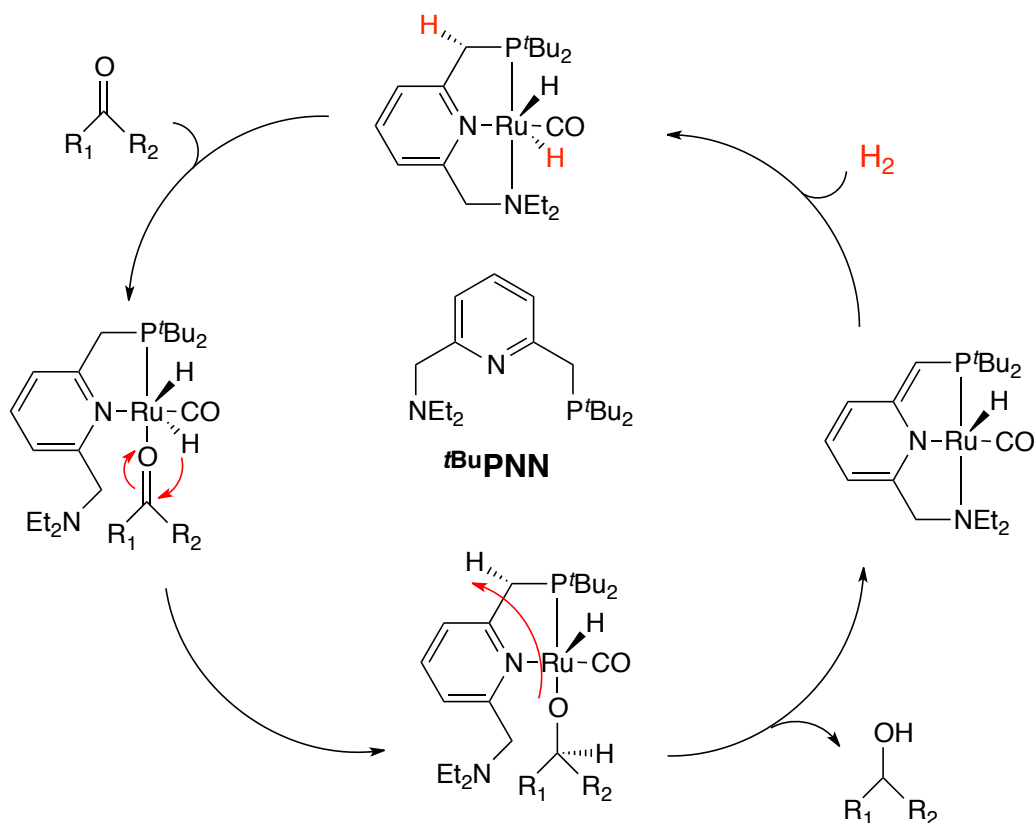


Schéma 163 - Étapes clés des catalyses effectuées avec $^t\text{BuPNN}$

En ce sens, l'apport d'une fonction iminophosphorane pourrait s'avérer bénéfique, en effet les propriétés hémilabiles de ces ligands pour des raisons stériques et/ou électroniques ont été mises en évidence au cours des chapitres précédents. Malgré son hémilabilité, la fonction iminophosphorane est bien meilleure donneuse qu'une fonction amine et pourrait également rendre plus réactifs les complexes formés. Enfin, même si les ligands $^t\text{BuPNP}$ et $^t\text{BuPNN}$ ont pu être utilisés pour des métaux de la première période et donner lieu à des premières applications catalytiques intéressantes,¹⁻³ les complexes formés sont généralement très sensibles. Cette faible stabilité pourrait être attribuée à la

plus faible stabilisation induite par un ligand portant des donneurs phosphines « mous » avec des cations « durs ». Pour cette raison, la fonction iminophosphorane semble être une alternative intéressante, afin d'étendre les applications catalytiques de ^{tBu}PNN à des métaux de la première période tel que le fer.

C'est pourquoi, la synthèse de ligand de type **B** (Schéma 164) a été entreprise, elle est décrite dans ce chapitre, ainsi que les premières études en chimie de coordination.

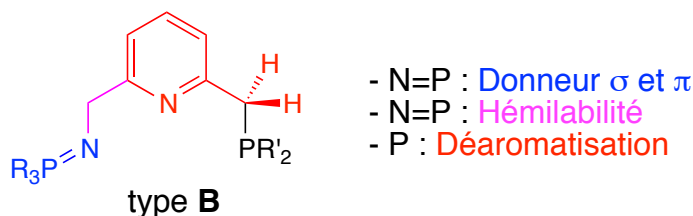


Schéma 164 - Ligands mixtes iminophosphorane-phosphine cibles

1. État de l'art et rétrosynthèse

A l'instar de la famille de ligand L^R , il n'existe que peu ou pas d'exemples proches de la structure envisagée pour la famille de ligand de type **B**. En 2009, l'équipe de Z.-X. Wang a décrit la synthèse d'un intermédiaire possédant le groupe iminophosphorane inversé par rapport à la structure **B** recherchée.⁴ Dans ce cas, la fonction iminophosphorane est créée par une réaction de Staudinger et la fonction phosphine est introduite par une lithiation sélective suivie par la réaction avec l'électrophile PPh_2Cl (Schéma 165).

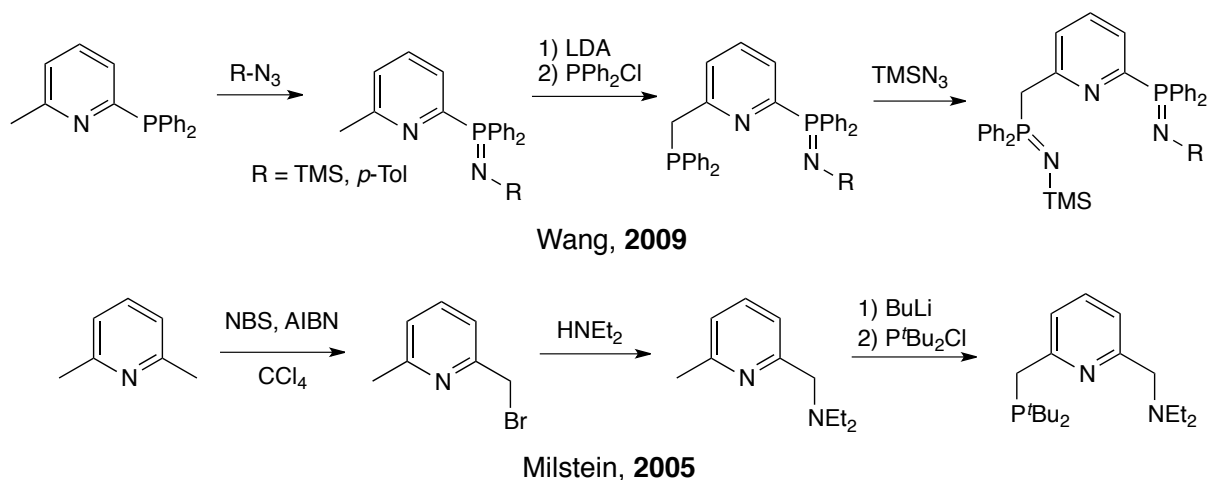


Schéma 165 - Synthèses de ligands analogues

La technique de la lithiation sélective d'une lutidine (facilitée par stabilisation du carbanion par déaromatisation) est souvent utilisée pour la synthèse de tels motifs. C'est en particulier le cas pour la synthèse du ligand ^{tBu}PNN proposée par D. Milstein (Schéma 165).⁵

Au regard de la littérature, deux rétrosynthèses principales peuvent être envisagées (Schéma 166). Dans tous les cas, les enjeux reposent sur la désymétrisation initiale du substrat et l'introduction de la fonction phosphine. Enfin l'expérience de la synthèse des ligands L^R incite à utiliser la réaction de

Staudinger pour introduire la fonction iminophosphorane et implique donc de former la fonction phosphine dans une dernière étape pour éviter la présence simultanée de fonctions azoture et phosphine.

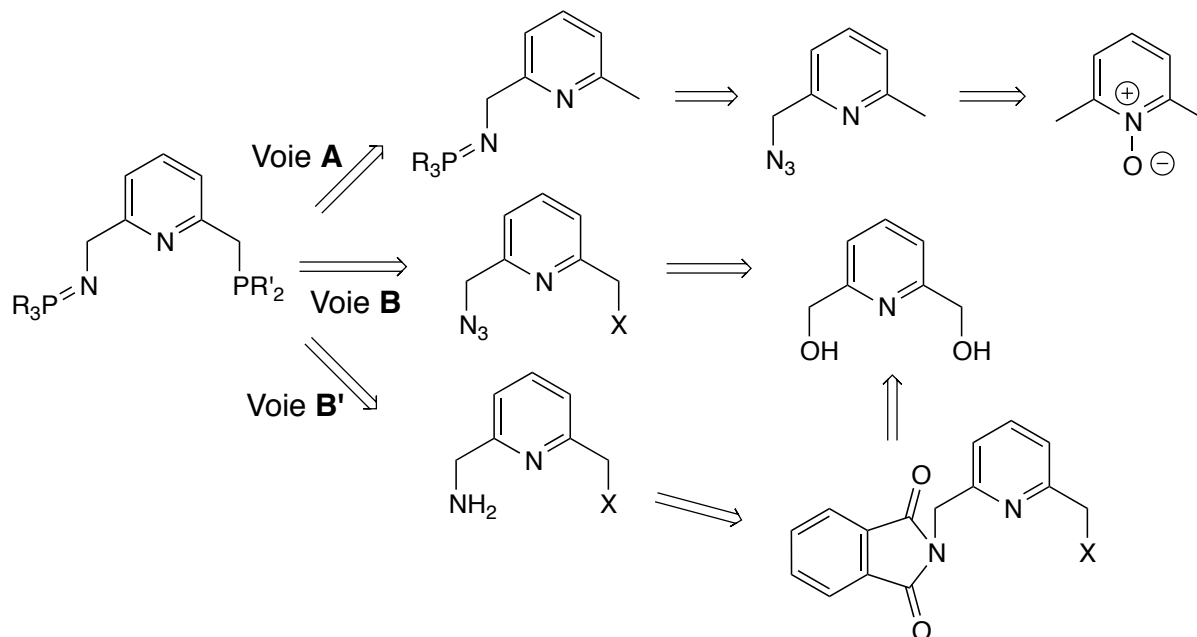


Schéma 166 - Rétrosynthèses envisagées pour la synthèse des ligands de type **B**

Enfin l'objectif d'une telle synthèse est d'être « simple » et de pouvoir être réalisée à l'échelle de plusieurs grammes. En conséquence, les séparations difficiles par chromatographie sur colonne sont à proscrire.

2. Synthèse des ligands

a. Lithiation sélective : voie A

Afin d'introduire la fonction phosphine par l'intermédiaire d'une lithiation, il convient pour commencer de désymétriser le substrat. Pour cela deux méthodes semblent prévaloir, la plus courante est l'halogénéation radicalaire, utilisée par exemple par l'équipe de D. Milstein pour la synthèse de ^tBuPNN (Schéma 165).⁵ Une telle technique pose tout de même des problèmes au regard de l'usage de tétrachlorure de carbone et fournit généralement des sous-produits de bis-, tris- ou tétra-halogénations difficilement séparables. C'est pourquoi une méthode plus propre est souhaitable.

En ce sens, les N-oxides des 2,6-lutidines et des 2-picolines sont connus pour réagir avec les anhydrides pour former des 2-méthylesters qui, après hydrolyse, fournissent des 2-méthylalcools avec un rendement théorique de désymétrisation de 100%.⁶

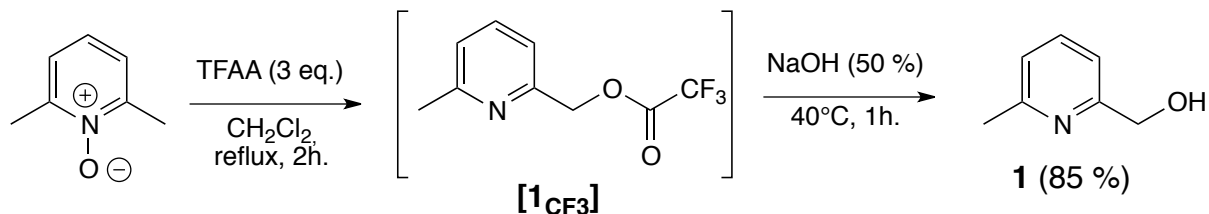
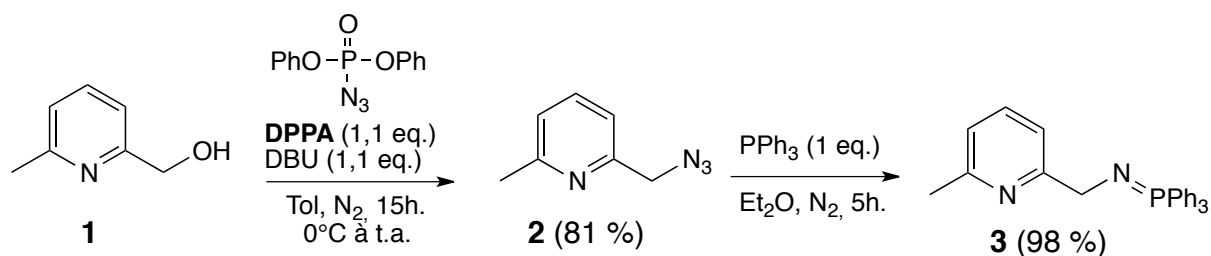


Schéma 167 - Désymétrisation de la lutidine N-oxyde

La réaction est réalisable avec l'anhydride acétique, mais est nettement plus propre et rapide avec l'anhydride trifluoroacétique (TFAA).^{7,8} En utilisant trois équivalents de TFAA au reflux du dichlorométhane, l'ester intermédiaire **[1CF₃]** peut être isolé mais celui-ci s'avère très sensible à l'hydrolyse. Celle-ci est donc réalisée *in-situ* et permet d'obtenir l'alcool dissymétrique **1** avec un rendement de 85 % sans aucune séparation chromatographique.

Par la suite, l'azoture **2** correspondant peut être obtenu par une séquence de bromation/azoturation en utilisant une méthodologie similaire à la synthèse des ligands **L^R** (PBr₃ puis NaN₃).⁹ Une méthode plus élégante permet de réaliser cette transformation directement en utilisant une variante de la réaction de Mitsunobu (Schéma 168).^{10,11}

Schéma 168 - Formation de l'azoture **2** et de l'imino-phosphorane **3**

Cette transformation consiste en la réaction de l'alcool avec un agent de transfert d'azoture (l'azoture de diphosphoranyle **DPPA**) en présence d'une base forte comme le DBU (1,8-DiazaBicyclo[5.4.0]Undéc-7-ène) formant, après traitement, l'azoture **2** avec un rendement de 81 %. L'imino-phosphorane de la triphénylphosphine peut alors être préparé par la réaction avec un équivalent de PPh₃ dans l'éther diéthylique donnant le composé **3** avec un rendement quasi-quantitatif. Ce produit est caractérisé par un singulet à 10,4 ppm par RMN ³¹P{¹H} en accord avec les résultats obtenus pour **L^{Ph}** (**3** : δ_P = 10,4 ppm vs. **L^{Ph}** : δ_P = 9,5 ppm (CD₂Cl₂)).

Par la suite, la métallation suivi de l'addition de PPh₂Cl a été tentée (Schéma 169). Malheureusement quelle que soit la base utilisée (LDA, PhLi ou KHMDS), l'addition de PPh₂Cl conduit à un mélange complexe de produit en RMN ³¹P{¹H}.

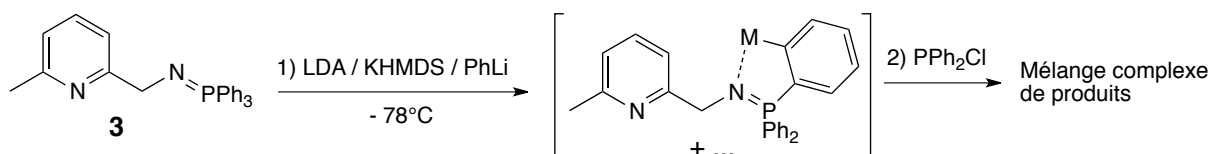


Schéma 169 - Essais de métallation non-concluants

Cet échec peut être attribué à la facile *ortho*-métallation des iminophosphoranes de triarylphosphines (Schéma 169).^{12,13} En effet, lorsque cette réaction est conduite à partir de l'imino-phosphorane formé par PEt_3 plutôt que PPh_3 , un mélange moins complexe est obtenu. Pour autant, la séparation d'un tel mélange semble illusoire au regard de la sensibilité à l'eau et à l'oxygène des produits obtenus.

En conclusion, bien qu'élégante et directe, la voie **A** ne fournit pas une synthèse générale pour les ligands de type **B**.

b. Voie B' : réaction de Kirsanov et substitution nucléophile

Lors de la synthèse des ligands **L^R**, la formation de la diamine symétrique par la synthèse du bis(phthalimide) correspondant puis sa réduction par l'hydrazine avait été évoquée. À partir de la dibromo-2,6-lutidine précédemment synthétisée, la formation du monophthalimide **4** a été réalisée.

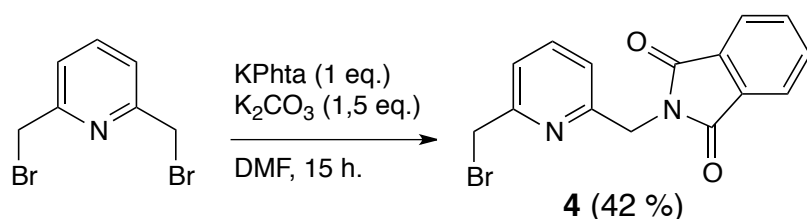


Schéma 170 - Synthèse du monophthalimide **5**

En utilisant des conditions décrites,¹⁴ un mélange majoritairement statistique est obtenu et le composé **4** peut être isolé avec un rendement de 42 %. 23 % du composé de départ sont aussi obtenus donnant ainsi une conversion corrigée de 55 %.

Des essais préliminaires de réduction du monophthalimide **4** par l'hydrazine ont montré que l'amine formée tend à polymériser et est difficilement isolable. En conséquence, au regard de ces éléments ainsi que du faible rendement et de la difficulté de la séparation chromatographique, la voie **B'** a été abandonnée.

c. Voie B : réaction de Staudinger et substitution nucléophile

Pour atteindre l'objectif fixé, la voie **B** s'appuie sur la synthèse de l'intermédiaire clé **8_X** ($X = \text{OTs}, \text{Cl}, \text{Br}$) (Schéma 171). La méthode la plus simple pour cela est la désymétrisation de la dibromo-2,6-lutidine précédemment synthétisée. Une procédure pour la synthèse de **8_{Br}** a d'ailleurs été décrite par le groupe de E. V. Anslyn.^{15,16}

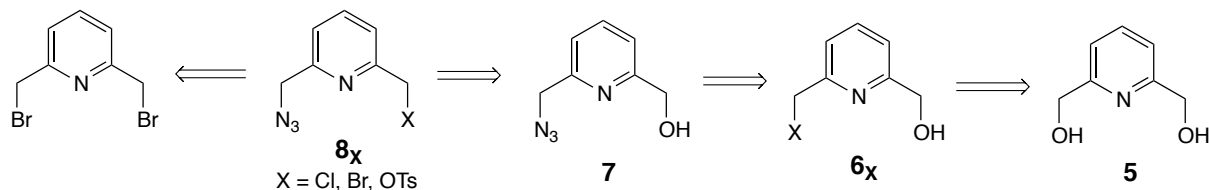


Schéma 171 – Rétrosynthèses possibles pour l'intermédiaire clé **8_X**

Malgré des essais répétés, cette procédure s'avère non reproductible et conduit après séparation chromatographique, à des fractions impures et des rendements très faibles (< 20 %). Ceci

s'explique par la co-élution sur colonne de silice des composés **4** et **8_{Br}**, quel que soit les systèmes de solvant testés.

Une autre voie, moins directe, reposant sur le diol **5**, a alors été envisagée (Schéma 171). La synthèse de ce dernier est aisée à partir du diacide commercial, comme décrit lors de la synthèse des ligands **L^R**.

L'étape limitant le rendement d'une telle synthèse est la désymétrisation du diol **5**. Au regard de la littérature, deux synthèses sont possibles : la formation du composé mono-bromé **6_{Br}**¹⁷ ou mono-tosylé **6_{OTs}** (Schéma 172).^{18,19}

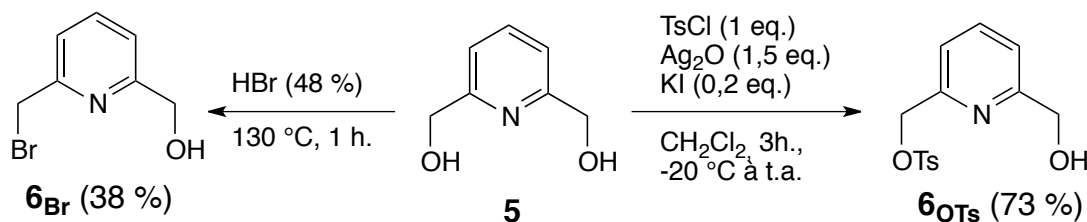


Schéma 172 - Synthèses de **6_X**

La mono-bromation de **5** en **6_{Br}** s'effectue au reflux de l'acide bromohydrique concentré et permet, dans des conditions simples, d'obtenir le produit désymétrisé. Pour autant le rendement de la réaction s'avère très sensible au titre de l'acide bromohydrique et au temps de réaction. La formation du composé mono-tosylé **6_{OTs}** est plus complexe à mettre en œuvre et nécessite une large quantité d'oxyde d'argent mais permet d'obtenir le composé désymétrisé avec un excellent rendement de 73 %. Dans les deux cas, la séparation des différents produits est simple et consiste simplement en une filtration sur silice, rendant ces procédures adaptables à l'échelle de plusieurs grammes.

Ensuite, **6_{Br}** ou **6_{OTs}** sont convertis en azoture par la méthodologie de S. G. Alvarez,²⁰ le rendement étant seulement limité par la faible solubilité de l'alcool **7** dans la phase aqueuse (Schéma 173).

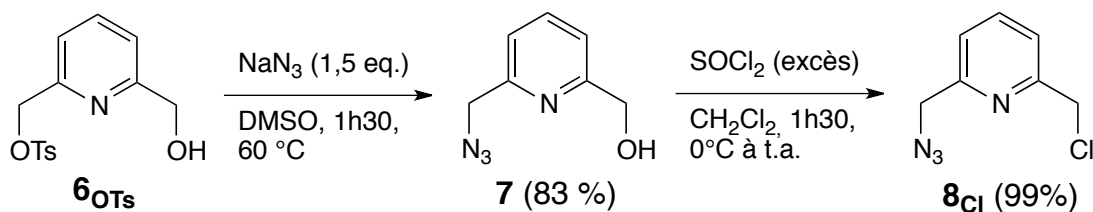


Schéma 173 - Synthèse de **8_{Cl}**

Enfin l'intermédiaire clé **8_{Cl}** est obtenu par chloration de **7** par un excès de chlorure de thionyle avec un rendement quantitatif. Les composés **8_{Br}** et **8_{OTs}** peuvent être obtenus par réaction avec **PBr₃** et **TsCl** respectivement mais avec des rendements plus faibles.

Cet intermédiaire clé en main, la formation de la fonction iminophosphorane par une réaction de Staudinger peut être envisagée. En faisant réagir **8_{Br}** avec un équivalent de triphénylphosphine dans l'éther, un dégagement gazeux est observé en début de réaction puis un précipité blanc est formé après une nuit d'agitation.

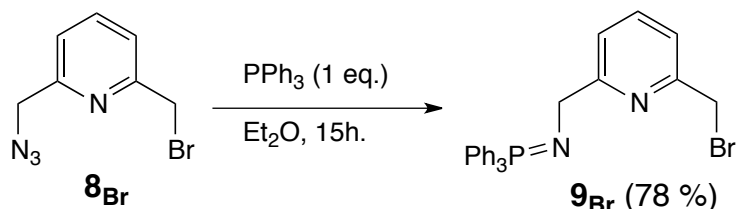


Schéma 174 - Formation de la fonction iminophosphorane par la réaction de Staudinger

Après filtration et lavage du PPh_3 n'ayant pas réagi ainsi que des traces d'oxyde de phosphine, le composé $\mathbf{9}_{\text{Br}}$ est isolé avec un rendement de 78 %. Par RMN du phosphore, ce produit se caractérise par un singulet à 7,5 ppm donc dans la gamme des déplacements chimiques obtenus généralement pour les iminophosphoranes de triphénylphosphine. La RMN ^1H met en évidence la présence d'un singulet à 4,44 ppm et d'un doublet couplé au phosphore ($^3J_{\text{PH}} = 14,6 \text{ Hz}$) mais c'est l'obtention de cristaux par cristallisation spontanée dans le tube de caractérisation qui permet de confirmer la structure de $\mathbf{9}_{\text{Br}}$ (Figure 58).

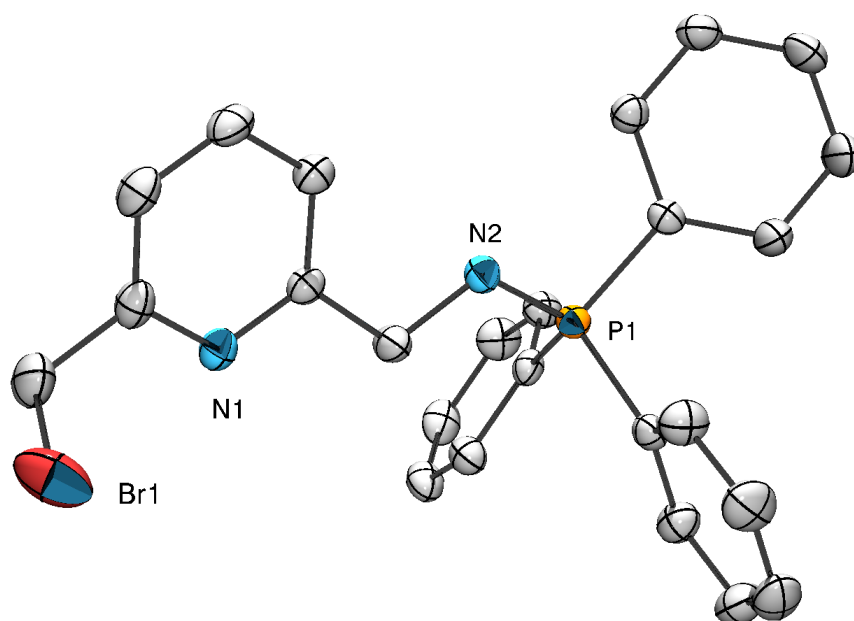
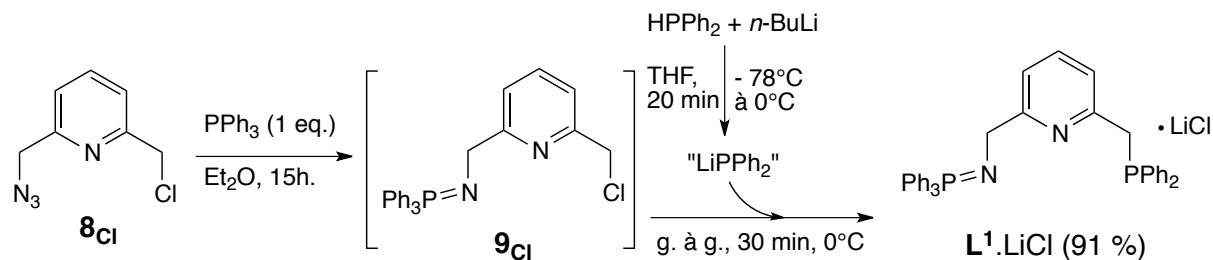


Figure 58 – ORTEP de $\mathbf{9}_{\text{Br}}$ – Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : N2-P1 1,571(2), Br1-C1 1,959(3) ; N2-P1-C8 106,8(1), Br1-C1-C2 111,1(2).

La liaison iminophosphorane formée mesure 1,571(2) Å, en bon accord avec les distances observées précédemment pour des iminophosphoranes libres. La molécule s'arrange encore une fois dans une configuration déroulée où les plans générés par la pyridine et par la fonction iminophosphorane sont quasiment confondus (déviation de 3,1°).

Pour autant, le rendement isolé de $\mathbf{9}_{\text{Br}}$ est « faible » en comparaison de l'analyse RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ *in-situ* qui révèle une réaction quantitative. Le sous-produit de la réaction (le diazote) n'étant pas un obstacle pour la réaction suivante de substitution nucléophile, la réaction de Staudinger et celle de $\text{S}_{\text{N}}2$ sont réalisées sans isoler le produit intermédiaire $\mathbf{9}_{\text{X}}$ (« one-pot » - Schéma 175). L'optimisation d'une telle procédure a mis en évidence que $\mathbf{8}_{\text{Cl}}$ était le meilleur substrat. En effet $\mathbf{8}_{\text{OTs}}$ conduit à la formation de produits non désirés durant la réaction de Staudinger et $\mathbf{8}_{\text{Br}}$ à une substitution nucléophile moins propre.

Schéma 175 - Synthèse "one pot" de $L^1.LiCl$

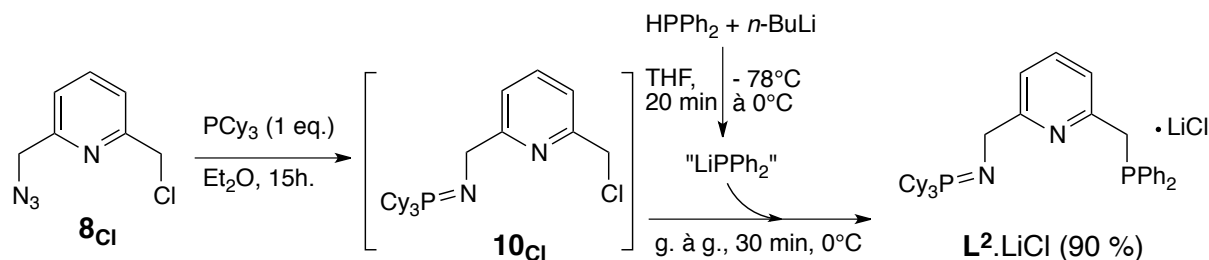
Le ligand L^1 (ne portant que des substituants phényles sur les atomes de phosphore) peut ainsi être synthétisé en formant dans un premier temps l'iminophosphorane intermédiaire 9_{Cl} dans l'éther diéthylique. Celui-ci est caractérisé par un singulet à 6,7 ppm en RMN $^{31}P\{^1H\}$, en accord avec la valeur observée pour 9_{Br} . Une solution de $LiPPh_2$ est préparée indépendamment par réaction entre la diphénylphosphine et le *n*-butyllithium à $-78^\circ C$. Cette solution est réchauffée jusqu'à $0^\circ C$ et ajoutée au goutte à goutte à la solution de 9_{Cl} , elle-même à $0^\circ C$ (Schéma 175). Une coloration brune/violette foncée est alors observée. Si l'addition est suffisamment lente, cette coloration tend à se dissiper. Au contraire une addition trop rapide conduit à une forte coloration et à la présence d'une forte quantité de $HPPH_2$ dans le milieu réactionnel. C'est pourquoi ce changement de couleur est attribué à la déprotonation benzylique de L^1 par le phosphore.

La réaction est pratiquement terminée à la fin de l'addition mais la solution est encore agitée pendant une heure. L'analyse $^{31}P\{^1H\}$ *in-situ* du milieu réactionnel révèle alors la présence de deux singulets : le premier à 6,7 ppm pour la fonction iminophosphorane, est inchangé par rapport à 9_{Cl} ; le second à -12,0 ppm, est caractéristique de la formation d'une fonction alkyle-phosphine.

Après précipitation et lavage, le ligand L^1 est obtenu comme un adduit avec une molécule de chlorure de lithium ($L^1.LiCl$). En effet, l'impossibilité de procéder à des lavages aqueux rend la séparation de ce sel difficile puisque qu'il forme des adduits avec L^1 (*vide infra*). La présence de la molécule de chlorure de lithium est mise en évidence par la RMN 7Li présentant un singulet à -0,5 ppm dans le THF deutéré. La stœchiométrie 1:1 de l'adduit est enfin confirmée par l'analyse élémentaire. Il est tout de même possible d'obtenir L^1 seul par des précipitations successives du chlorure de lithium dans le toluène mais il semble que la stabilité du ligand en soit affectée.

Une analyse RMN 2D $^1H-^{31}P$ met en évidence que le signal à 6,7 ppm en RMN du phosphore attribué à la fonction iminophosphorane corrèle avec un doublet ($^3J_{PH} = 15,1$ Hz) à 4,32 ppm, donc légèrement blindé par rapport aux valeurs observées dans 9_{Br} ($\delta_H = 4,44$ ppm (d, $^3J_{PH} = 14,6$ Hz)). De manière surprenante, le second signal à -12,0 ppm ne corrèle que très faiblement avec un signal à 3,55 ppm sur le spectre proton. Ce signal intégrant pour deux unités est celui des protons benzyliques de la fonction phosphine (confirmé par HSQC et HMBC). L'absence de constante de couplage $^2J_{PH}$ significative est surprenante mais en accord avec la littérature. En effet le groupe de A. Sacco a décrit que le ligand ^{Ph}PNP était caractérisé par un singulet à 3,25 ppm dans le chloroforme deutéré à l'état libre quand ses complexes présentent un déblindage d'environ 1 ppm avec l'apparition d'une constante $^2J_{PH}$ d'environ 5 Hz.²¹

À l'image de la synthèse de la famille de ligands symétriques L^R , la synthèse d'un ligand plus basique et plus encombré a été menée par la suite en utilisant la même méthodologie (Schéma 176). En remplaçant la triphénylphosphine par la tricyclohexylphosphine, un composé iminophosphorane 10_{Cl} intermédiaire peut être observé *in-situ* ($\delta_P = 22.3$ ppm vs. $\delta_P = 20.5$ ppm pour L^{Cy}).

Schéma 176 - Synthèse de $L^2.LiCl$

De manière similaire à la synthèse de $L^1.LiCl$, l'addition lente d'une solution de PPh_2Li conduit à la formation de deux signaux en RMN $^{31}P\{^1H\}$ respectivement à 30.4 ppm pour la fonction iminophosphorane et -10.0 ppm pour la phosphine. Après précipitation, ce produit est caractérisé comme $L^2.LiCl$ par RMN multinoyaux. Mis à part le déplacement chimique de l'imino-phosphorane en RMN du phosphore, les paramètres spectroscopiques cruciaux sont similaires à ceux observés pour $L^1.LiCl$. De plus, un déblindage de 8 ppm de la fonction iminophosphorane entre 10_{Cl} et $L^2.LiCl$ semble indiquer la formation d'un adduit avec le chlorure de lithium.

Dans ce cas, l'évaporation lente d'une solution de $L^2.LiCl$ conduit à la formation de cristaux, l'analyse de ceux-ci révèle une structure dimérique présentée à la Figure 59.

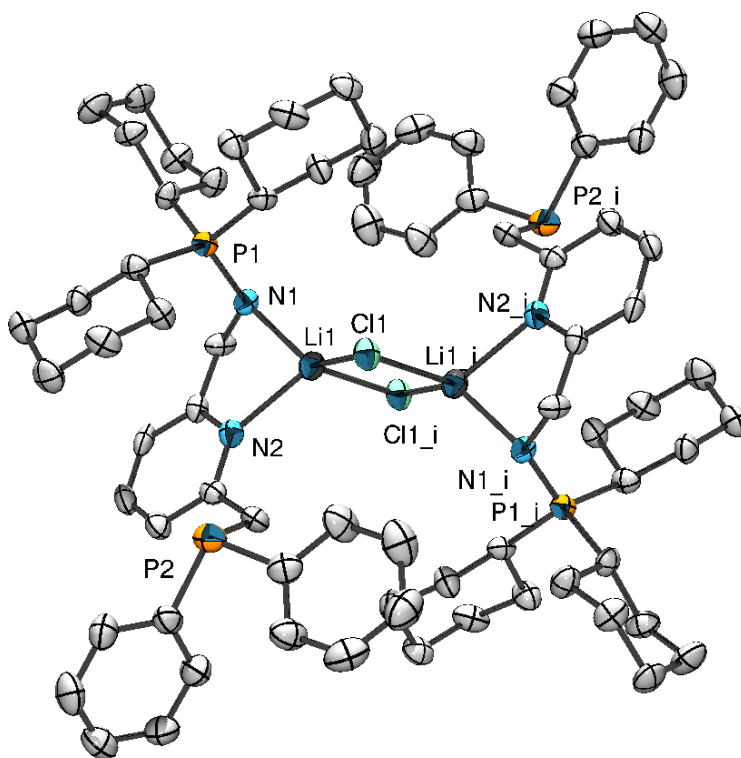


Figure 59 - ORTEP de $[L^2.LiCl]_2$ – Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : N1-P1 1,579(4), N1-Li1 2,05(1), N2-Li1 2,17(1), Li1-Cl1 2,31(1), Li1-Cl1_i 2,38(1) ; N1-P1-C8 111,3(3), P1-N1-Li1 130,5(4), N1-Li1-N2 81,6(4), N1-Li1-Cl1 126,8(5), N1-Li1-Cl1_i 114,0(5), N2-Li1-Cl1 123,0(5), N2-Li1-Cl1_i 108,8(4), Li1-Cl1-Li1_i 78,1(4), Cl1-Li1-Cl1_i 101,9(4).

Dans ces conditions de cristallisation, le ligand $L^2.LiCl$ se présente sous la forme d'un dimère : la molécule de chlorure de lithium est chélatée par la pyridine et la fonction iminophosphorane. La dimérisation résulte de la position pontante des atomes de chlores. La fonction phosphine est, quant à elle, libre sans aucune interaction dans l'empilement cristallin. L'atome de lithium se trouve dans une géométrie tétraédrique largement déformée. Un tel résultat n'est pas surprenant compte tenu du caractère zwitterionique de la fonction iminophosphorane et, donc, sa propension à se lier aux petits cations comme le lithium. Par ailleurs, la formation d'un complexe pinceur avec un métal s comme le lithium est improbable et est corroborée par l'absence de constante de couplage $^3J_{PP}$ sur le spectre phosphore. On peut légitimement supposer que $L^1.LiCl$ adopte une géométrie similaire à l'état solide.

Pour autant dans les deux cas, les signaux de la fonction iminophosphorane sont anormalement élargis en RMN $^{31}P\{^1H\}$ lors de l'usage de solvants coordinants. De plus, expérimentalement les dernières traces de THF s'avèrent difficile à éliminer sous vide et nécessitent plusieurs séries de précipitation/séchage pour être totalement retirées. La formation d'un équilibre avec un complexe monomérique solvaté semble donc probable en présence d'un solvant coordinant (Schéma 177).

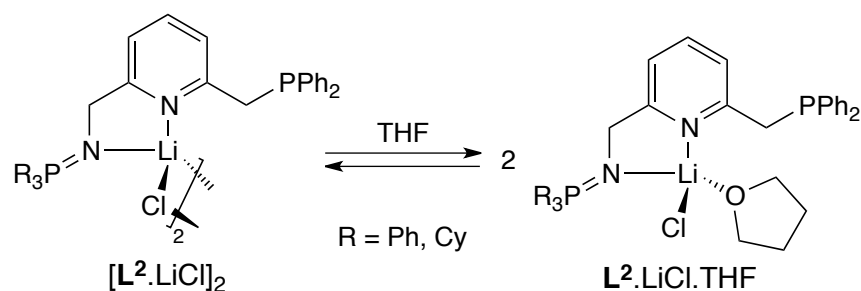


Schéma 177 - Équilibre de solvation avec le chlorure de lithium

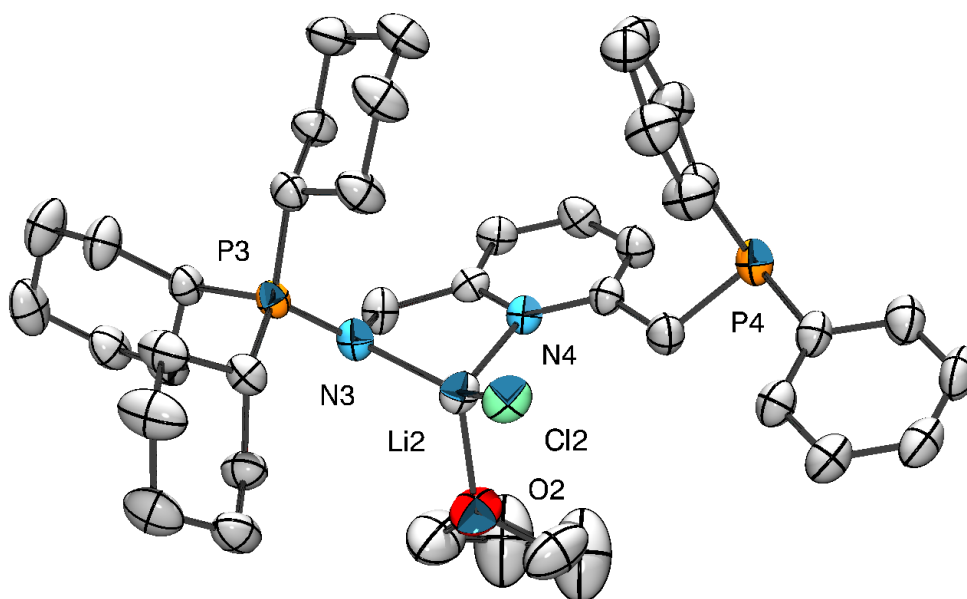


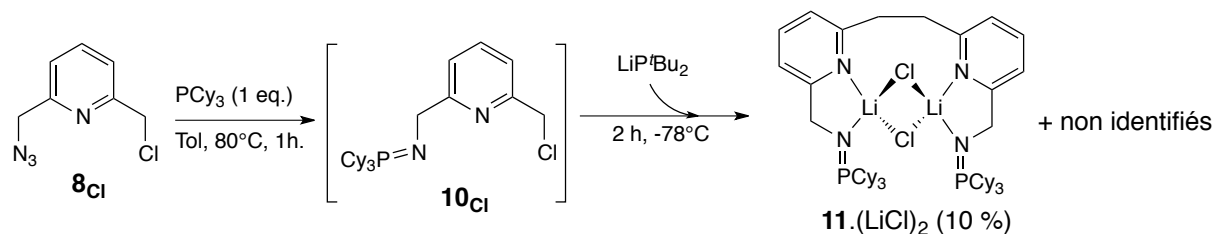
Figure 60 - ORTEP de $L^2.LiCl.THF$ – Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté, une seule des deux molécules indépendantes présentes dans l'unité asymétrique est présentée. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : N3-P3 1,582(3), N3-Li2 2,017(7), N4-Li2 2,088(7), Li2-Cl2 2,275(6), Li2-O2 2,042(8) ; P3-N3-C47 120,4(3), P3-N3-Li2 126,9(3), N3-Li2-Cl2 132,1(3), N4-Li1-Cl1 119,2(3), N3-Li2-N4 83,4(3), Cl2-Li2-O2 106,7(3), N3-Li2-O1 108,3(3).

En effet, lors de la cristallisation de L^2LiCl par diffusion de pentane à une solution dans le THF, le complexe monomérique solvaté $\text{L}^2\text{LiCl}\cdot\text{THF}$ dont la structure est représentée à la Figure 60 est obtenu. Celle-ci révèle une molécule similaire à $[\text{L}^2\text{LiCl}]_2$, à savoir coordonnée par la pyridine et l'iminophosphorane avec la fonction phosphine libre. La sphère de coordination du lithium étant maintenant complétée par une molécule de THF. La géométrie autour du lithium se rapproche néanmoins plus du tétraèdre du fait d'une diminution de la gêne stérique par rapport à l'arrangement dimérique. Les longueurs de liaisons sont en tout point similaires à celles observées pour $[\text{L}^2\text{LiCl}]_2$. Enfin, les longueurs de liaison iminophosphoranes (1,579(4) et 1,582(3) Å) se rapprochent dans les deux cas des longueurs observées pour le ligand libre L^{Cy} (1,574(2) et 1,567(2) Å) ; plutôt que de ces complexes (1,607(2) Å pour $[\text{L}^{\text{Cy}}\text{RhCl}]$). La coordination au chlorure de lithium ne semble donc pas influencer outre mesure la fonction iminophosphorane et pourrait expliquer les déplacements chimiques typiques de ligands libres obtenus par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ pour L^1LiCl et L^2LiCl .

La méthodologie « *one-pot* » développée semble donc adaptée à la synthèse de ligands dissymétriques PNN et elle permet des variations sur la fonction iminophosphorane en tirant profit de la simplicité et de l'efficacité de la réaction de Staudinger. Pour autant, les travaux de D. Milstein ont mis en évidence l'intérêt majeur d'une fonction phosphine fortement donneuse et très encombrée, via l'introduction du fragment di-*tert*-butylphosphine. C'est pourquoi la synthèse de ligands iminophosphorane-di(*tert*-butylphosphine) a été entreprise.

Des essais préliminaires et une analyse de la littérature ont mis en évidence que la préparation *in-situ* de l'anion LiP^tBu_2 était difficile et conduisait à des mélanges contenant encore la di-*tert*-butylphosphine. Pour remédier à cela, l'anion a été synthétisé séparément suivant une procédure décrite par le groupe de S. Schneider.²²

Par la suite, une méthodologie similaire aux synthèses précédentes a été adoptée, mais anticipant que LiP^tBu_2 serait plus réactif que son analogue aromatique, la réaction de substitution nucléophile a été conduite à -78°C (Schéma 178). Après réaction, l'analyse $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du milieu réactionnel met en évidence plusieurs produits et est difficilement interprétable. Pour autant après séchage et extraction par l'éther diéthylique, un produit pur **11** est obtenu dans un faible rendement de 10 % (Schéma 178).

Schéma 178 - Formation inattendue de **11**

Le composé **11** est caractérisé par un unique singulet à 38,0 ppm en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: ce déplacement chimique est typique d'une liaison $\text{N}=\text{PCy}_3$ coordonnée et semble ainsi mettre en évidence que la substitution nucléophile n'a pas eu lieu. Enfin, les spectres proton et carbone mettent en évidence que **11** possède une structure très proche de **10Cl** sans être substitué par un halogène. Afin d'élucider la structure de **11**, une analyse par spectroscopie de masse a été conduite. Celle-ci révèle,

entre autres, la présence de deux massifs, respectivement à des rapports m/z de 400,3 et 799,6 (Figure 61).

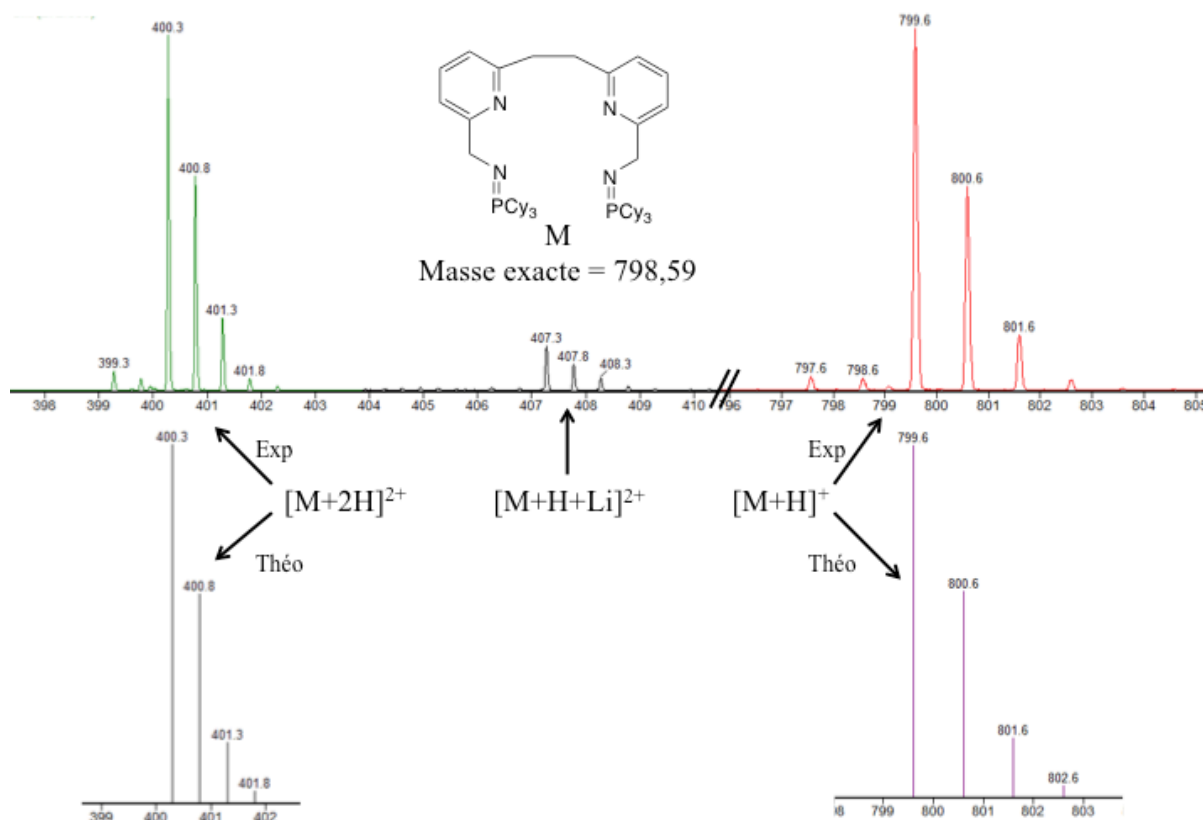


Figure 61 - Spectres de masses expérimentaux (haut) et distributions isotopiques théoriques (bas) de différents ions de **11** (TOF-MS, ES^+)

Le premier massif est caractéristique d'une espèce dichargée (séparation de 0,5 unité des pics), ces deux massifs présentant des distributions isotopiques similaires, ils correspondent à deux états successifs de protonation de la même molécule. L'espèce parente possède donc une masse de 798,6 u.a., une telle masse correspond au produit formé par la condensation de deux molécules **10_{Cl}** et la perte de deux atomes de chlores. En effet la simulation théorique des massifs isotopiques pour une telle molécule corrèle parfaitement avec les résultats expérimentaux (Figure 61). Enfin, un petit massif est obtenu à un rapport m/z de 407,3 et semble donc indiquer la présence d'ion lithium dans le milieu, malgré l'extraction du produit par l'éther diéthylique. La présence d'une ou plusieurs molécules de chlorure de lithium dans le produit est donc à prendre en considération.

La composition exacte de cette espèce a pu finalement être déterminée par l'obtention de monocristaux et leurs analyses par diffraction des rayons X (Figure 62).

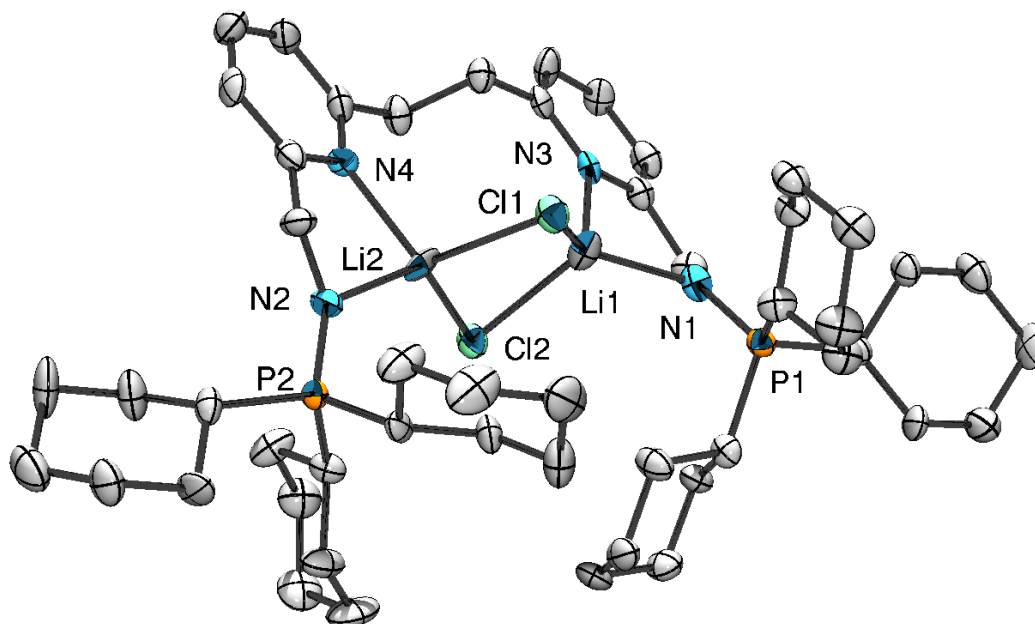


Figure 62 - ORTEP de **11**.(LiCl)₂ – Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : N1-P1 1,569(7), N2-P2 1,575(7), N1-Li1 2,03(1), N2-Li2 2,06(1), N3-Li1 2,08(1), N4-Li2 2,07(1), Li1-Li2 2,89(2), Li1-Cl1 2,30(1), Li1-Cl2 2,41(1), Li2-Cl1 2,40(1), Li2-Cl2 2,34(1) ; N1-Li1-N3 82,9(5), N2-Li2-N4 81,7(5), Li1-N1-P1 126,2(5), Li2-N2-P2 127,6(5), N1-Li1-Cl1 126,3(7), N1-Li1-Cl2 116,2(7), N3-Li1-Cl1 123,8(7), N3-Li1-Cl2 104,9(6), Li1-Cl1-Li2 75,8(5), Li1-Cl2-Li2 75,0(5).

Tel que suggéré par la spectroscopie de masse, le produit **11** est le résultat de la condensation de deux unités **10_{Cl}** et la perte de deux atomes de chlores. Ces deux atomes forment un adduit avec des atomes de lithium conduisant à une formulation **11**.(LiCl)₂. Bien que largement flexible, la molécule s'organise pour chélater un fragment Li_2Cl_2 tel un ligand tétradente. Les deux atomes de lithium se trouvent dans des géométries tétraédriques déformées par la formation de l'adduit. À l'image de $\text{L}^2\cdot\text{LiCl}$, les longueurs de liaison iminophosphoranes sont proches des valeurs du ligand libre L^{Cy} (1,569(7) et 1,575(7) Å).

Un mécanisme probable de formation du produit **11** est présenté au Schéma 179. L'anion LiP^tBu_2 agit comme un agent d'échange halogène-métal pour former un produit **10_{Li}**, celui-ci réagit alors avec un équivalent de **10_{Cl}** pour former le produit **11** et un équivalent de chlorure de lithium.

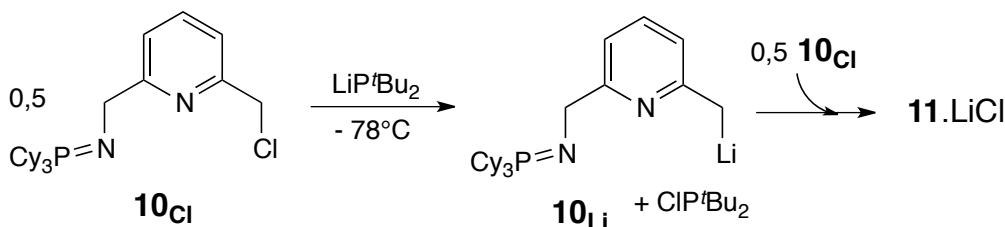


Schéma 179 - Mécanisme probable de formation de **11**

Un tel mécanisme est confirmé par la présence d'un signal à 146,0 ppm dans le spectre phosphore du milieu réactionnel brut, un tel pic étant caractéristique de la di-*tert*-butylchlorophosphine.

En résumé, la substitution nucléophile de LiP^tBu_2 sur **10_{Cl}** est sensible à la température et ne doit pas être menée à trop basse température. En réalisant la réaction entre LiP^tBu_2 et **10_{Cl}** à température ambiante, l'analyse du milieu réactionnel par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ met en évidence deux signaux à 36,0 et

21,7 ppm et semble donc en accord avec la formation de l'espèce désirée. Mais pour l'heure le ligand n'a pu être isolé et caractérisé totalement.

En conclusion, une nouvelle stratégie permettant la synthèse de ligand PNN iminophosphorane-phosphine a été développée et repose sur le composé clé **9**. Des variations peuvent être proposées pour la fonction iminophosphorane, les variations sur la phosphine n'ayant pour l'heure pas encore fourni de résultat. Enfin, une telle méthodologie semble applicable à la synthèse d'un grand nombre de ligands (Schéma 180). La synthèse de composés présentant une fonction labile (amine ou thio-éther) semble aisée. Par ailleurs la fonction iminophosphorane étant une bonne base, les ligands devraient être obtenus sous forme d'aminophosphonium. La synthèse de ligands contenant un groupement NHC semble envisageable d'après la littérature,²³ la capacité de l'imino-phosphorane à déprotoner une telle espèce étant difficile à prédire. Enfin, l'introduction d'une seconde pyridine est à envisager par la réaction avec une pyridine lithiée.

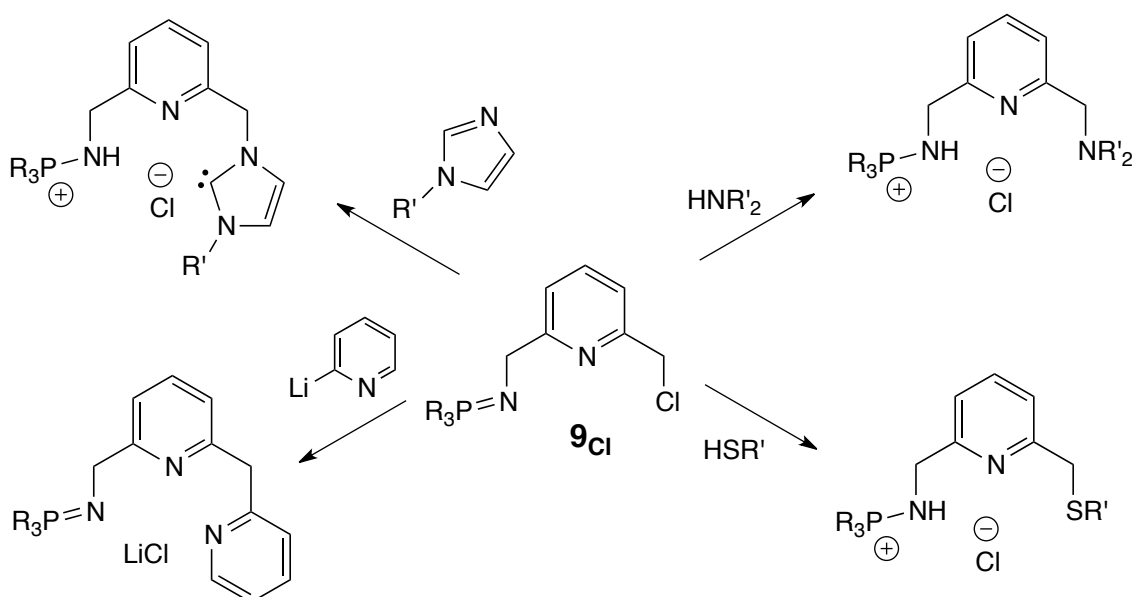


Schéma 180 - Propositions de synthèses de ligands iminophosphoranes mixtes à partir de **9**

II. Etude de la chimie de coordination et de la réactivité des complexes de palladium de L^1

Afin d'étudier la chimie de coordination et les possibles phénomènes de déaromatisation de cette nouvelle famille de ligands, un étude des complexes des métaux du groupe X a été entreprise. Ces métaux présentant l'intérêt de conduire à des complexes généralement diamagnétiques en géométrie plan-carrée et constituent donc un groupe intéressant pour une étude initiale.

1. Etude préliminaire avec le nickel(II)

L'étude de la chimie de coordination du ligand L^{Ph} avec le dibromure de nickel avait mis en évidence que celui-ci donnait lieu à la formation d'un complexe $[L^{Ph}NiBr_2]$ pentacoordiné et paramagnétique. La même réaction a été conduite avec le nouveau ligand mixte L^1 .LiCl (Schéma 181), la solution prend rapidement une teinte rouge et, après quelques minutes d'agitation, un précipité est formé.

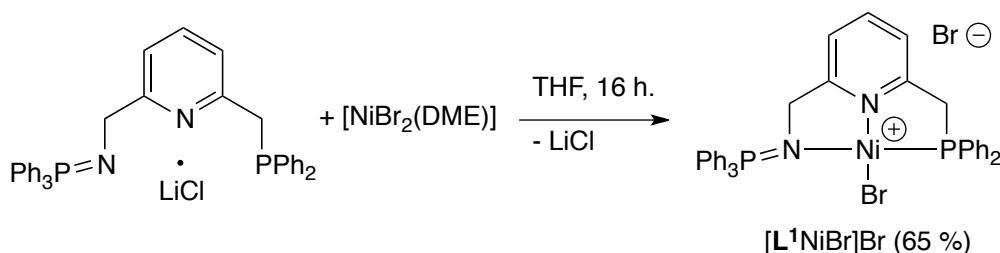


Schéma 181 - Formation d'un complexe de nickel(II) du ligand L^1

L'analyse du surnageant par RMN $^{31}P\{^1H\}$ révèle l'absence de signaux et donc la fin de la réaction. Après filtration et lavage du précipité au THF (le chlorure de lithium étant soluble au THF), puis à l'éther diéthylique, un solide rouge est obtenu avec un rendement de 65 %. Après redissolution de celui-ci dans le chloroforme deutéré, un signal unique à 36 ppm est observé. Ce résultat est surprenant puisque le ligand L^1 contient deux atomes de phosphore différents. Le spectre proton révèle alors un produit diamagnétique mais avec des signaux peu résolus, pourtant deux doublets de même intégration sont visibles dans la région benzylique. Une corrélation 1H - ^{31}P met en évidence que ces deux signaux corrélaient avec le singulet à 36 ppm sur le spectre phosphore. Ainsi il semble que les deux atomes de phosphores, bien que chimiquement très différents soient magnétiquement équivalents dans ce complexe. Après ce résultat surprenant, la structure du composé nécessite d'être confirmée par diffraction des rayons X. Ainsi des cristaux de $[L^1NiBr]Br$ ont pu être obtenus en laissant reposer une solution du complexe dans le dichlorométhane. La structure à l'état solide révèle le composé attendu : le nickel se trouve dans une géométrie plan carré légèrement déformée (N2-Ni1-P1 169,61(8)°, N1-Ni1-Br1 173,4(2)°). L'atome de nickel étant légèrement plus proche de la fonction iminophosphorane

que de la phosphine (Ni1-N2 1,941(3) vs. Ni1-P1 2,1459(8) Å), la distance iminophosphorane-métal étant légèrement contractée par rapport à celles observées dans $[\mathbf{L}^{\text{Ph}}\text{NiBr}_2]$ (2,103 Å).

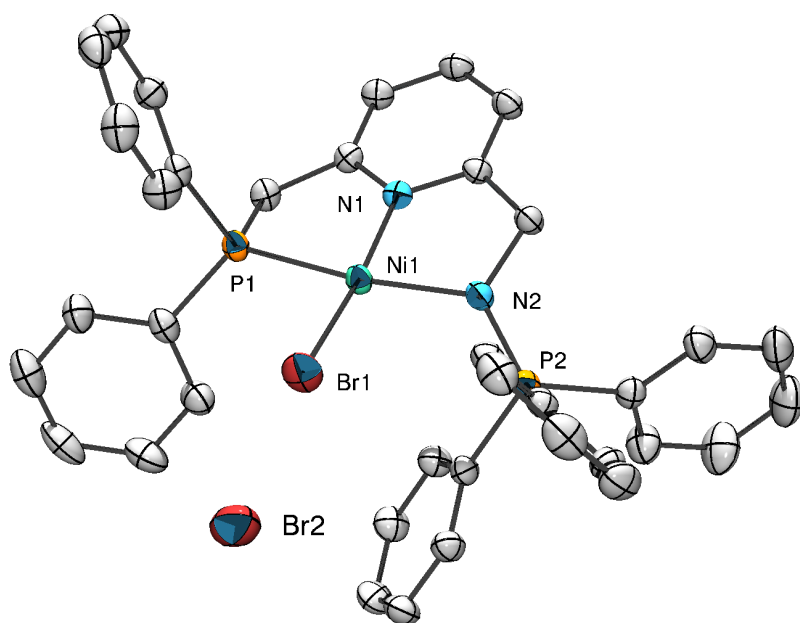


Figure 63 - ORTEP de $[\mathbf{L}^1\text{NiBr}]\text{Br}$ – Les atomes d’hydrogènes et deux molécules de dichlorométhane co-cristallisées ont été omis pour plus de clarté ainsi qu’un désordre chlore/brome sur la position Br1. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : N2-P2 1,605(3), N2-Ni1 1,941(3), P1-Ni1 2,1459(8), N1-Ni1 1,880(2), Br1-Ni1 2,224(7) ; N2-Ni1-P1 169,61(8), N1-Ni1-Br1 173,4(2), N2-Ni1-N1 83,6(1), P1-Ni1-N1 86,08(8), N2-Ni1-Br1 99,9(2), P1-Ni1-Br1 90,5(2).

Comme dans certains complexes des ligands symétriques \mathbf{L}^{R} , le plan engendré par la pyridine est dévié par rapport à celui formé par les atomes impliqués dans la coordination (N1, N2, P1, Br1 et Ni1 étant quasi coplanaires) d’un angle de 15,7°. Une telle distorsion se faisant par l’intermédiaire d’une légère rotation autour des carbones benzyliques. Le deuxième bromure est non-coordinant et interagit dans l’empilement cristallin avec deux molécules de dichlorométhane co-cristallisées. Enfin la structure présente un large désordre brome/chlore en particulier sur la position de l’halogène coordiné. En effet le pré-ligand est un adduit de chlorure de lithium, l’usage d’un précurseur métallique bromé (en particulier dans un solvant solubilisant le chlorure de lithium comme le THF) conduit à des échanges de contre-ion. Cet échange est confirmé par des mauvais résultats d’analyse élémentaire à partir d’échantillons cristallins. Pour éviter de tels phénomènes, l’usage de précurseurs chlorés doit être préféré lors de la coordination avec $\mathbf{L}^1\cdot\text{LiCl}$.

Comme escompté, le nouveau ligand \mathbf{L}^1 se coordine facilement en mode pinceur et présente des propriétés stériques et électroniques différentes de celles observées avec le ligand \mathbf{L}^{Ph} capable d’induire une différence de réactivité lors de sa coordination avec le dibromure de nickel.

2. Complexation avec le palladium(II)

À l’image de la synthèse de $[\mathbf{L}^1\text{NiBr}]\text{Br}$, la réaction entre le précurseur de palladium(II) $[\text{PdCl}_2(\text{COD})]$ et le ligand $\mathbf{L}^1\cdot\text{LiCl}$ a été menée dans le THF. En quelques minutes, un précipité jaune est formé. Après 2 heures de réaction, le précipité est filtré et lavé par des portions de THF puis

d'éther diéthylique. Après séchage sous vide, une poudre jaune est obtenue avec un rendement de 80%.

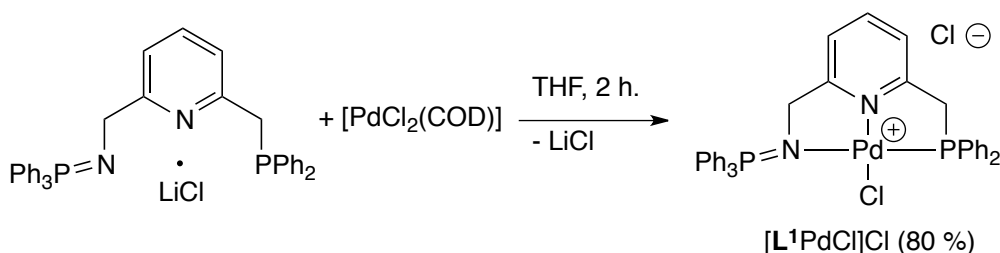


Schéma 182 - Formation de $[L^1PdCl]Cl$

Spectroscopiquement ce composé est caractérisé par deux doublets ($^3J_{PP} = 10,5$ Hz) à 35,1 et 33,9 ppm en RMN du phosphore. Les seuls déplacements chimiques ne permettant pas d'assigner les signaux, une corrélation RMN 2D 1H - ^{31}P met en évidence que ces pics corrélient, pour le pic à 35,1 ppm avec un doublet à 4,93 ppm (d, $^2J_{PH} = 13,1$ Hz) et pour le second avec un doublet de doublet à 4,60 ppm (dd, $^3J_{PH} = 6,7$ Hz, $^4J_{PH} = 2,1$ Hz). L'analyse des spectres carbones permet d'attribuer le premier à la fonction phosphine et le second à la fonction iminophosphorane. L'analyse élémentaire et les autres paramètres spectroscopiques sont en accord avec la formulation escomptée $[L^1PdCl]Cl$.

De plus, l'obtention de monocristaux par diffusion gazeuse d'éther diéthylique à une solution de $[L^1PdCl]Cl$ dans l'acétonitrile et le benzonitrile permet de confirmer totalement la structure telle que présentée à la Figure 64.

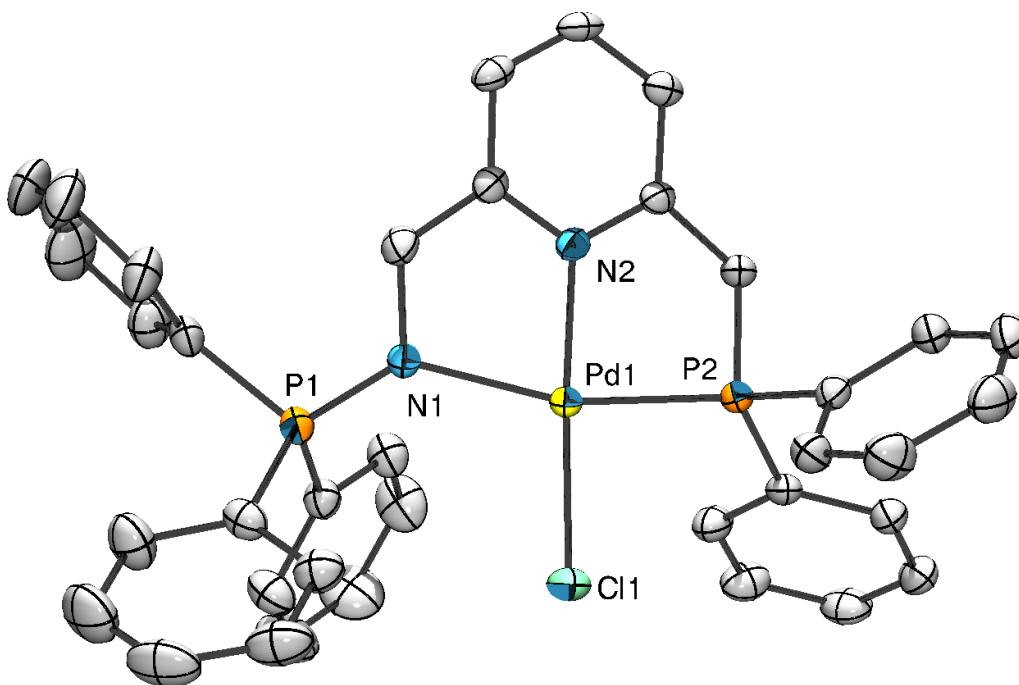
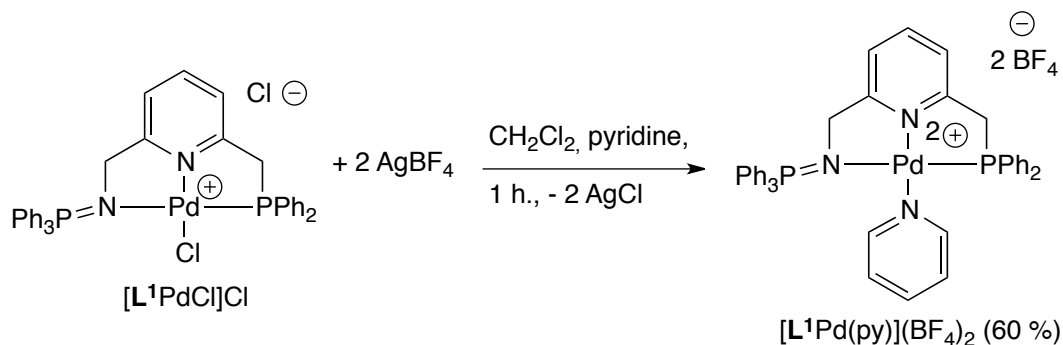


Figure 64 - ORTEP de $[L^1PdCl]Cl$ – Les atomes d'hydrogènes, une molécule de benzonitrile et le contre-ion chlorure ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : N1-P1 1,603(2), N1-Pd1 2,110(2), P2-Pd1 2,2112(7), N2-Pd1 1,998(2), Cl1-Pd1 2,2953(7) ; N1-Pd1-P2 164,23(6), N2-Pd1-Cl1 175,95(6), N1-Pd1-N2 80,2(1), P2-Pd1-N2 84,04(6), N1-Pd1-Cl1 99,9(2), P2-Pd1-Cl1 93,19(3).

Cette structure cristallographique est relativement proche de celle obtenue pour le complexe de nickel : l'atome de palladium se situe dans une géométrie plan carrée, l'ensemble des atomes impliqués dans la coordination sont coplanaires (écart au plan moyen inférieur à 0,03 Å). Le plan de la

pyridine se trouve encore légèrement pivoté par rapport à ce dernier d'un angle de $15,3^\circ$. L'augmentation du rayon de l'ion métallique induit un écart par rapport à une géométrie plan carré idéale ($N1-Pd1-P2\ 164,23(6)^\circ$) plus accentuée que dans $[L^1NiBr]Br$. Pour la même raison, les longueurs de liaison de coordination sont augmentées, en particulier la liaison iminophosphorane-palladium augmente d'environ 9% quand la liaison phosphine-palladium n'est accrue que de 3%. Cette augmentation dissymétrique peut être attribuée à la meilleure capacité de la fonction iminophosphorane à se coordiner sur des métaux de la première période quand les ligands phosphines mettent en évidence une tendance contraire. Enfin la liaison iminophosphorane ($N1-P1\ 1,603(2)\ \text{\AA}$) est tout à fait typique d'une fonction $N=PPh_3$ coordonnée.

Afin d'évaluer la capacité du ligand L^1 à stabiliser des fragments cationiques, la déchloration du complexe $[L^1PdCl]Cl$ par le tétrafluoroborate d'argent a été conduite en présence de pyridine. Lors de la réaction, un précipité blanc de chlorure d'argent est rapidement formé. Après filtration du sel d'argent, le produit est obtenu sous la forme d'une poudre jaune avec un rendement de 60 % (Schéma 183).



La RMN $^{31}P\{^1H\}$ révèle un système AB (37,1 et 36,9 ppm, $^3J_{PP} = 10,4\text{ Hz}$) similaires aux résultats obtenus pour $[L^1PdCl]Cl$, la cationisation du palladium ne semble donc pas affecter drastiquement les déplacements chimiques. Les changements sont plus spectaculaires en RMN du proton. En effet, les déplacements chimiques des protons benzyliques de la fonction phosphine sont abaissés d'une demi unité passant de 4,93 ppm dans $[L^1PdCl]Cl$ à 4,47 ppm (d, $^2J_{PH} = 12,7\text{ Hz}$) dans le nouveau complexe $[L^1Pd(py)](BF_4)_2$. Les protons benzyliques de la fonction iminophosphorane sont moins affectés par la cationisation et forment un doublet de doublet ($^3J_{PH} = 6,0\text{ Hz}$, $^4J_{PH} = 2,7\text{ Hz}$) à 4,63 ppm similaire à celui observé pour $[L^1PdCl]Cl$ à 4,60 ppm. Le spectre présente aussi des signaux typiques d'une pyridine coordonnée à 9,27 et 8,76 ppm. Ces signaux bien définis et largement supérieurs à ceux de la pyridine libre indiquent la non-labilité de ce ligand à l'échelle de temps de la RMN en solution dans le dichlorométhane. Enfin la présence des anions tétrafluoroborate non-coordinants est confirmée par l'apparition d'un singulet à -151,4 ppm en RMN du fluor.

Pour autant, lorsqu'un échantillon de $[L^1Pd(py)](BF_4)_2$ est dissout dans l'acétonitrile et soumis à une expérience de spectroscopie de masse, un massif majoritaire à un rapport m/z de 336,06 est observé, une telle masse correspondant au fragment $[L^1Pd]^{2+}$. Un second signal à 356,58 est visible et semble

correspondre au fragment $[\text{L}^1\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$. Cela est confirmé par une expérience de sélection/collision sur ce dernier massif (Figure 65).

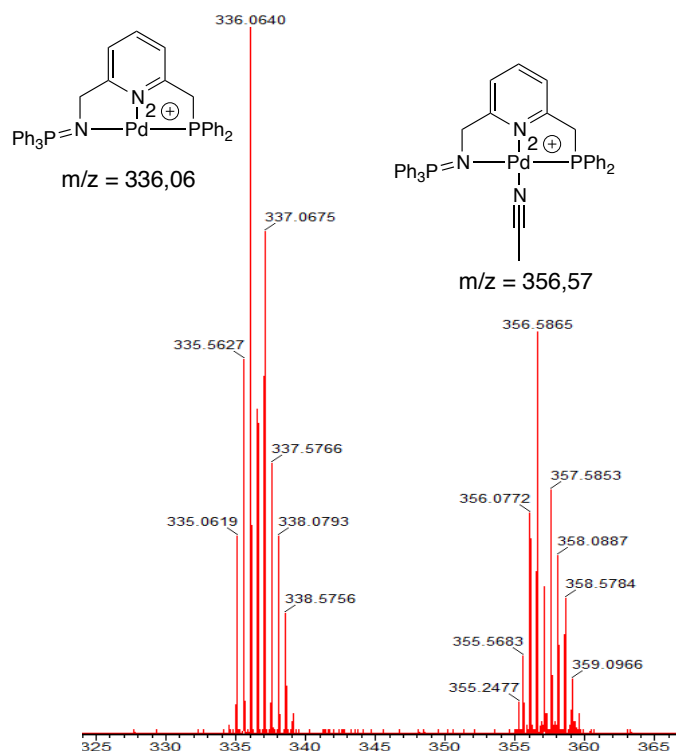


Figure 65 - Spectre MS-MS de collision (ES^+)

Le spectre résultant met en évidence le complexe acétonitrile ainsi que, de nouveau, le complexe $[\text{L}^1\text{Pd}]^{2+}$ ayant donc perdu une molécule d'acétonitrile lors de la collision. En conséquence, le complexe $[\text{L}^1\text{Pd}(\text{py})](\text{BF}_4)_2$ ne présente pas de labilité de la pyridine en solution dans un solvant non-coordinant mais semble en mesure d'échanger facilement son ligand ancillaire en solution dans l'acétonitrile.

Ce complexe peut aussi être identifié par diffraction des rayons X après l'obtention de monocristaux par diffusion de pentane à une solution de dichlorométhane (Figure 66).

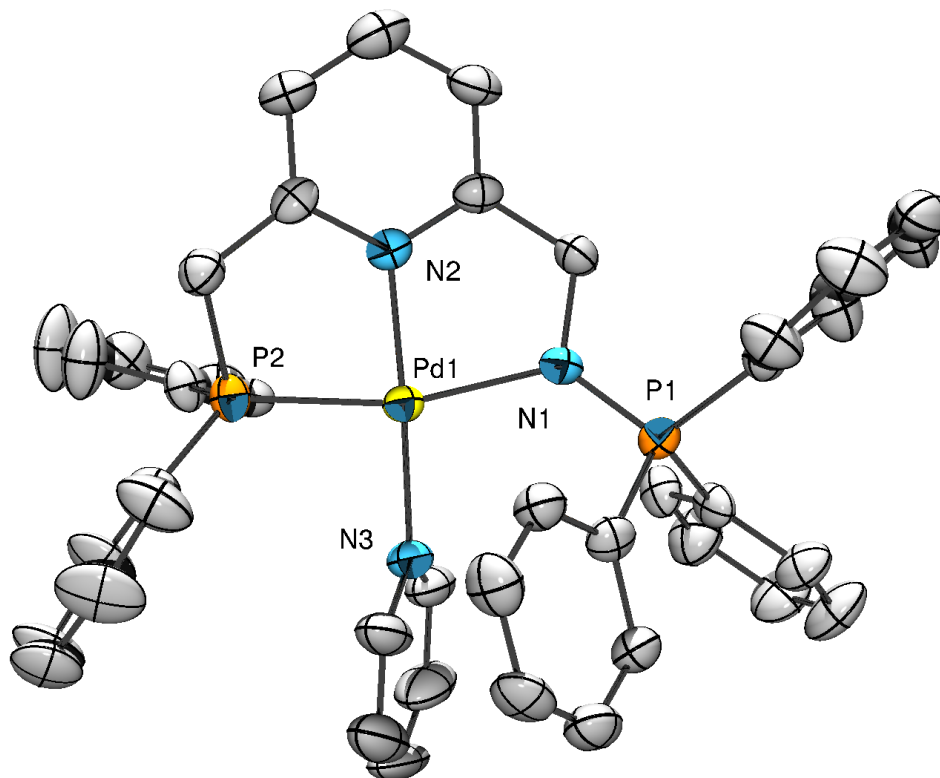


Figure 66 - ORTEP de $[L^1Pd(py)](BF_4)_2$ – Les atomes d'hydrogènes et les deux contre-ions tétrafluoroborate ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : N1-P1 1,595(5), N1-Pd1 2,081(5), P2-Pd1 2,223(2), N2-Pd1 1,989(5), N3-Pd1 2,053(5) ; N1-Pd1-P2 163,8(1), N2-Pd1-N3 175,0(2), N1-Pd1-N2 80,7(2), P2-Pd1-N2 93,5(2), N1-Pd1-N3 102,5(2), P2-Pd1-N3 93,5(2).

Malgré la cationisation du palladium, la structure cristallographique du complexe $[L^1Pd(py)](BF_4)_2$ est très similaire à celle du complexe $[L^1PdCl]Cl$. Une très légère contraction de l'ensemble de la sphère de coordination est visible mais reste très limitée. La pyridine ancillaire s'oriente perpendiculairement au plan de la pyridine du ligand afin de minimiser la gêne stérique, notamment avec le groupement PPh_3 de l'iminophosphorane. Les autres paramètres métriques ne nécessitent pas de commentaire supplémentaire.

3. Etude du phénomène de déaromatisation

Le ligand L^1 ayant été conçu pour envisager des phénomènes de déaromatisation benzylique, l'étude d'un tel processus a été menée par la suite. Afin de séparer plus facilement le sel formé, une base potassique semble plus appropriée. C'est pourquoi la réaction a été menée en utilisant l'hexaméthylidisilazane de potassium (KHMDs).[†] Initialement, une suspension du complexe $[L^1PdCl]Cl$ a été mélangée à basse température avec une solution de KHMDs, conduisant très rapidement à la formation d'une solution limpide de coloration marron et la formation d'un sel blanc. Après un examen plus poussé, la réaction ne s'avère pas sensible à la température et peut être réalisée à température ambiante sans nuire à son déroulement (Schéma 184). Le passage à une coloration plus

[†] La réaction fonctionne aussi en utilisant NaH ou KH mais est nettement plus lente et nécessite un excès de base pour atteindre une conversion totale du fait de la faible solubilité de ces bases.

foncée lors de l'ajout de la base est une bonne indication du phénomène de déaromatisation comme l'a indiqué l'équipe de J. I. van der Vlugt, dû à la formation d'un système π délocalisé.²⁴

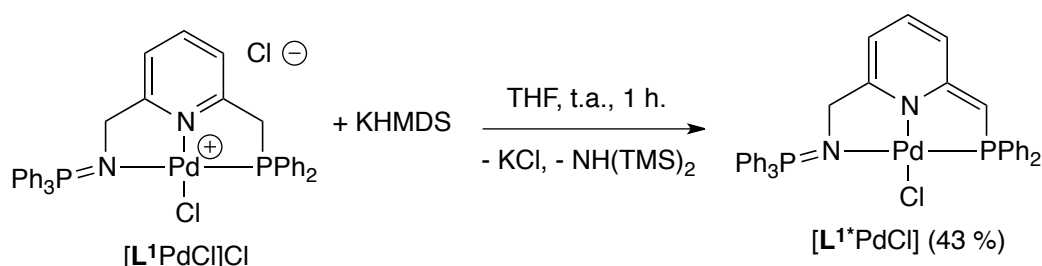


Schéma 184 - Formation d'un complexe déaromatisé

Le produit de réaction est obtenu avec un rendement relativement faible de 43 % qui s'explique par la difficulté à retirer totalement le sous-produit aminé. Pour autant, l'analyse par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ met en évidence une réaction quantitative caractérisée par la formation de deux doublets ($^3J_{\text{PP}} = 11,5$ Hz) à 34,8 et 32,9 ppm dans le THF deutéré. Ces signaux sont relativement similaires à ceux observés pour le complexe de départ (δ_{P} (CD_2Cl_2) = 35,1 ; 32,9 ppm, $^3J_{\text{PP}} = 10,5$ Hz). C'est l'analyse du spectre ^1H qui permet de conclure, sans ambiguïté, au bon déroulement de la réaction. En effet celui-ci présente tout d'abord deux doublets dans la région benzylique, le premier à 3,26 ppm ($^2J_{\text{PH}} = 3,5$ Hz) intégrant pour un proton ; le second à 4,10 ppm ($^3J_{\text{PH}} = 7,3$ Hz) intégrant pour deux protons. Les intégrations mettent donc clairement en évidence le départ d'un proton du côté de la fonction phosphine (Figure 67).

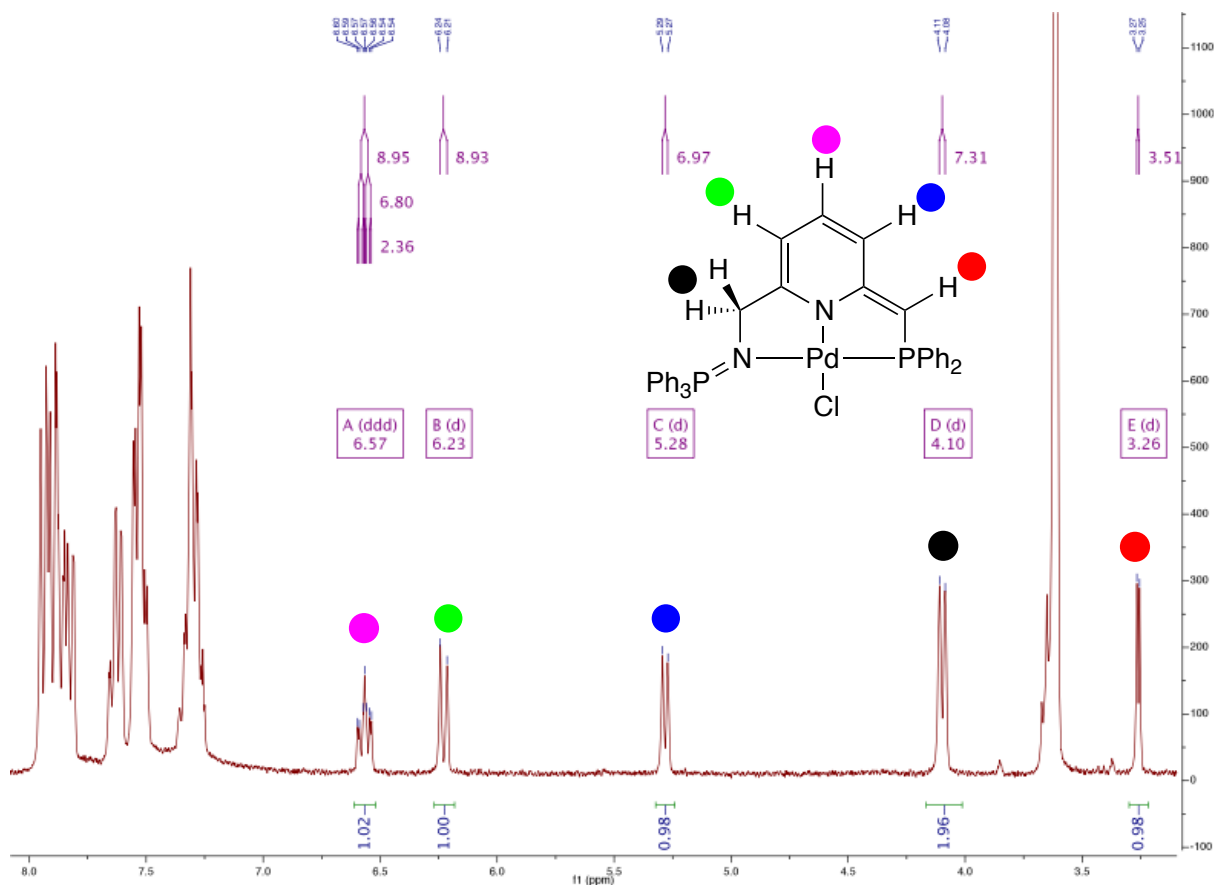


Figure 67 - Spectre RMN ^1H de $[\text{L}^{1*}\text{PdCl}]$ (THF-d^8)

La déaromatisation du complexe est clairement indiquée par les déplacements chimiques des protons de la pyridine (6,57 ; 6,23 et 5,28 ppm) qui se situent maintenant dans vers la région vinylique et non plus aromatique, comme mis en évidence à la Figure 67. Enfin le signal à 6,57 ppm comporte une constante de couplage $^5J_{PH}$ de 2,3 Hz mettant ainsi en évidence la formation d'un système π délocalisé vers la phosphine.

L'obtention de monocristaux du composé $[L^{I^*}PdCl]$ par diffusion de pentane à une solution saturée dans le dichlorométhane permet de conclure à la déaromatisation du complexe d'un point de vue métrique (Figure 68).

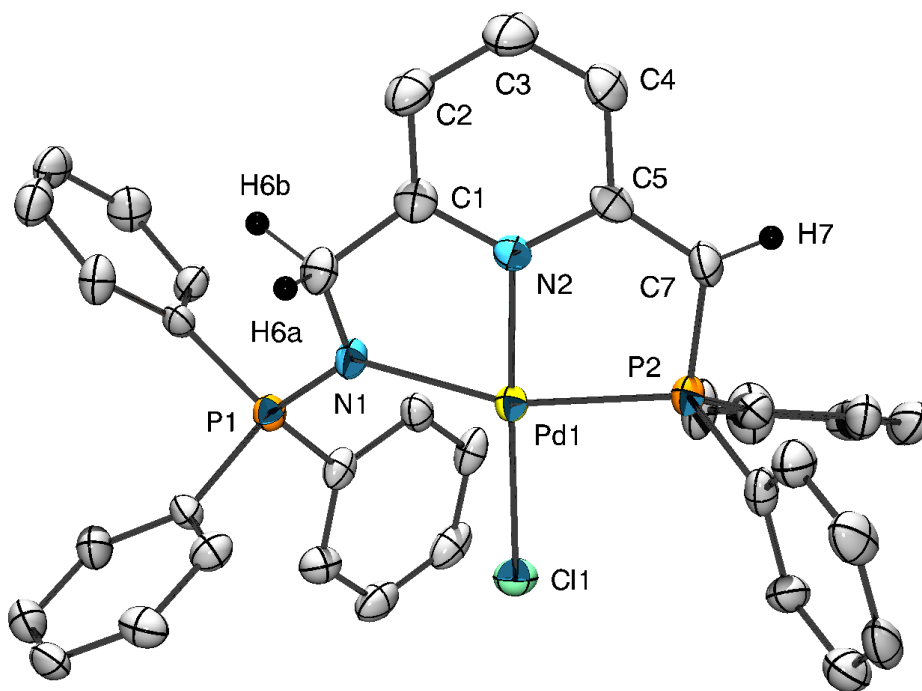


Figure 68 - ORTEP de $[L^{I^*}PdCl]$ – Les atomes d'hydrogènes, hormis benzyliques ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : N1-P1 1,595(5), N1-Pd1 2,124(5), P2-Pd1 2,218(2), N2-Pd1 1,994(5), Cl1-Pd1 2,313(2), C7-P2 1,742(7), N2-C1 1,358(8), C1-C2 1,37(1), C2-C3 1,43(1), C3-C4 1,34(1), C4-C5 1,44(1), C5-N2 1,389(8), C1-C6 1,50(1), C5-C7 1,38(1), C7-H7 0,87(8), C6-H6A 0,90(7), C6-H6B 1,08(7); N1-Pd1-P2 161,8(1), N2-Pd1-Cl1 176,1(2), N1-Pd1-N2 79,8(2), P2-Pd1-N2 84,4(2), N1-Pd1-Cl1 102,8(1), P2-Pd1-Cl1 93,46(6).

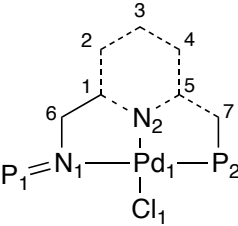
La structure cristallographique du complexe $[L^{I^*}PdCl]$ est très similaire à celles obtenues pour le complexe parent $[L^IPdCl]Cl$ au regard de la sphère de coordination : la géométrie autour du palladium reste un plan carré légèrement déformée. En effet, l'ensemble des longueurs de liaison de coordination n'évolue pas de plus de 0,7 % lors de la déprotonation (Tableau 2).

Tableau 7 – Evolution de la sphère de coordination lors de la déaromatisation

Liaison	$[L^IPdCl]Cl$	$[L^{I^*}PdCl]$	Δ (%)
N1-P1	1,603(2)	1,595(5)	0,5
N1-Pd1	2,110(2)	2,124(5)	0,7
P2-Pd1	2,2112(7)	2,218(2)	0,3
N2-Pd1	1,998(2)	1,994(5)	0,2
Cl1-Pd1	2,2953(7)	2,313(2)	0,7

La situation est bien différente pour le squelette du ligand qui fait clairement apparaître une déaromatisation de la pyridine comme mis en évidence par la comparaison des longueurs de liaison au Tableau 8.

Tableau 8 – Evolution du squelette du ligand lors de la déaromatisation

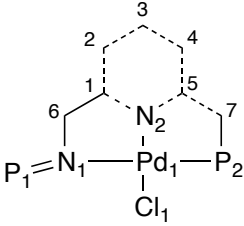
	$[L^1PdCl]Cl$	$[L^{1*}PdCl]$	Δ (%) ^c
N2-C1	1,348(3)	1,358(8)	+ 0,7
C1-C2	1,388(4)	1,37(1)	- 1,3
C2-C3	1,371(4)	1,43(1)	+ 4,3
C3-C4	1,393(4)	1,34(1)	- 3,9
C4-C5	1,383(4)	1,44(1)	+ 4,1
C5-N2	1,359(3)	1,389(8)	+ 2,2
C1-C6	1,495(4)	1,50(1)	+ 0,3
C5-C7	1,494(3)	1,38(1)	- 8,3
C7-P2	1,834(3)	1,742(7)	- 5,3
C7-H7	0,99 ^a	0,87(8) ^b	/

a) Localisé automatiquement ; b) Affiné isotropiquement en position ; c) Evolution lors du passage de $[L^1PdCl]Cl$ à $[L^{1*}PdCl]$

Dans ce cas-ci, les évolutions sont beaucoup plus significatives, en particulier les liaisons C5-C7 et C3-C4 (et dans une moindre mesure C1-C2) sont nettement raccourcies et présentent un fort caractère de double liaison. À l'inverse les liaisons C2-C3 et C4-C5 (et dans une moindre mesure N2-C5) sont largement allongées et présentent ainsi un caractère proche d'une liaison simple. La liaison C7-P2 se contracte comme observé aussi par le groupe de D. Milstein.²⁵ Enfin le proton H7 peut être localisé et affiné isotropiquement, bien que sa position comporte une forte incertitude, une seule densité électronique est localisée à proximité de C7 et confirme bien la déprotonation de ce carbone.

Ces observations à l'état solide sont corroborées par l'analyse RMN en solution du spectre proton (Figure 67 et synthèse au Tableau 9). Le spectre ¹³C est aussi très instructif à ce sujet, les constantes de couplages et déplacements chimiques cruciaux sont résumées au Tableau 9 (coloration rouge pour les changements importants). À l'image des résultats obtenus par D. Milstein sur les analogues PNP de ce ligand,⁵ ce sont les carbones C7, C2, C4, et C5 qui sont le plus affectés lors de la déprotonation de la position benzylique. Les trois premiers se situent alors dans la zone vinylique. Pour C5, on assiste à un déblindage qui semble témoigner d'une plus forte interaction avec l'azote de la pyridine. Enfin, les déplacements chimiques, côté iminophosphorane, sont pratiquement inchangés (C1 et C6) et suggèrent que la fonction iminophosphorane n'est pas impliquée dans le phénomène de déaromatisation et ne voit donc pas son environnement électronique modifié, comme mis en évidence dans les structures cristallographiques.

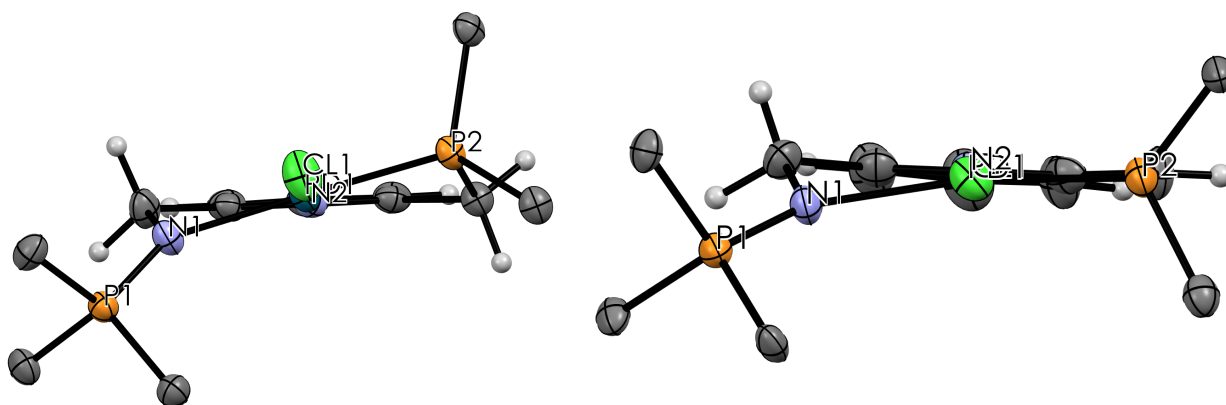
Tableau 9 – Evolution des déplacements chimiques ^1H et ^{13}C lors de la déaromatisation

	$\delta_{\text{H}}^{\text{a}}$		$\delta_{\text{C}}^{\text{a}}$ (J_{PC}^{b})	
	$[\text{L}^1\text{PdCl}]\text{Cl}$	$[\text{L}^{1*}\text{PdCl}]$	$[\text{L}^1\text{PdCl}]\text{Cl}$	$[\text{L}^{1*}\text{PdCl}]$
C1	/	/	166,1 (18,9)	162,8 (18,0)
C2	7,20	6,23	120,2	96,6
C3	<i>n.v.</i> ^c	6,57	140,6	133,9
C4	8,26	5,28	123,7 (14,1)	111,8 (23,1)
C5	/	/	160,4 (3,6)	170,8 (16,1)
C6	4,60	4,10	59,8	58,5 (2,4)
C7	4,93	3,26	45,1 (34,1)	59,7 (74,6)

a) En ppm ; b) En Hertz ; c) Non visible directement sur le spectre ^1H

L'observation des constantes de couplages phosphore-carbone est aussi très intéressante puisqu'elle met en évidence la formation d'un système π délocalisé. En effet, les atomes de carbone C4, C5 et C7 voient leurs interactions magnétiques avec le phosphore P2 augmenter très largement témoignant d'une bien meilleure communication magnétique après déaromatisation.

Enfin, la formation d'un tel système π délocalisé est mise en évidence structuralement par la perte de la flexibilité du bras benzylique phosphine observé précédemment. En effet, les structures à l'état solide des composés $[\text{L}^1\text{NiBr}]\text{Br}$, $[\text{L}^1\text{Pd}(\text{py})](\text{BF}_4)_2$ et $[\text{L}^1\text{PdCl}]\text{Cl}$ montrent une déviation entre le plan de coordination et le plan de la pyridine d'une quinzaine de degré (Figure 69).

Figure 69 – Modification de la flexibilité du ligand lors de la déaromatisation (gauche : $[\text{L}^1\text{PdCl}]\text{Cl}$, droite : $[\text{L}^{1*}\text{PdCl}]$), vue suivant l'axe C11-Pd1-N2-C3.

Dans $[\text{L}^1\text{PdCl}]\text{Cl}$ une telle déviation est caractérisée par les angles dièdres N1-C6-C1-N2 et P2-C7-C5-N2 de $19,4^\circ$ et $25,4^\circ$ respectivement. Lors de la déaromatisation du complexe, l'angle dièdre du bras iminophosphorane n'est que peu modifié ($\text{N1-C6-C1-N2} = 26,2^\circ$) quand celui autour du bras phosphine tend à fortement se planéariser ($\text{P2-C7-C5-N2} = 5,8^\circ$). Ces observations sont mises en

évidence par l'observation des structures cristallographiques suivant l'axe Cl1-Pd1-N2-C3 comme présenté à la Figure 69.

L'ensemble de ces données à l'état solide et en solution permet d'estimer le poids relatif de l'ensemble des formes mésomères du complexe déaromatisé $[L^*PdCl]$. Le très faible changement de la sphère de coordination tend à privilégier la forme **A**, le net raccourcissement de la liaison C7-P2 et la forte augmentation de la constante de couplage $^1J_{PC}$ de cette liaison donnent du poids à la forme **C**. Pour autant l'ensemble des autres paramètres spectroscopiques pointe fortement vers la forme **B**.

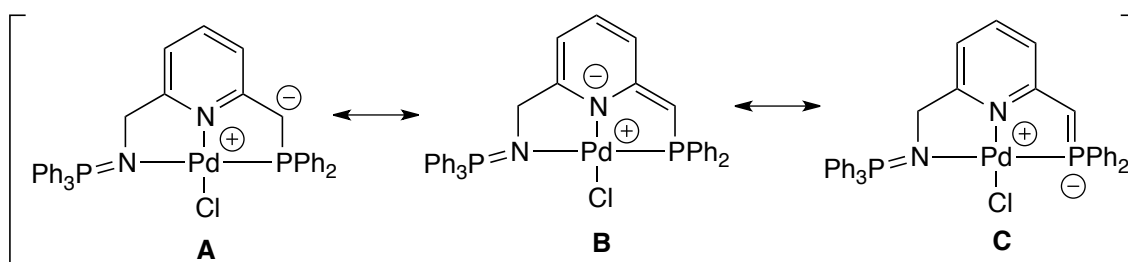


Schéma 185 - Formes de résonances possibles pour le complexe $[L^*PdCl]$

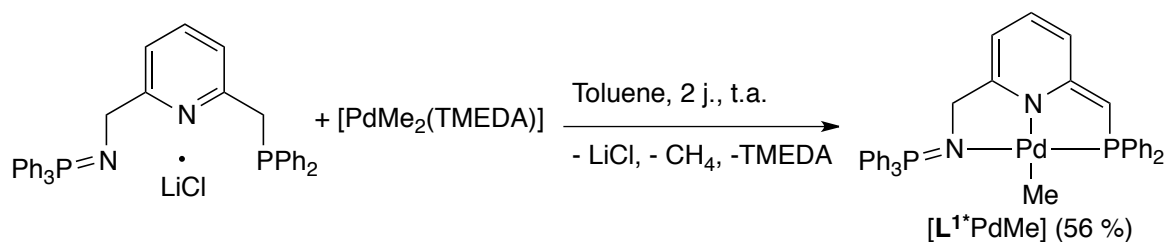
En conclusion, et comme souvent, la réalité chimique consiste en une combinaison de ces trois structures, la structure **B** est largement prééminente mais le non-raccourcissement de la liaison N2-Pd1 et la contraction de la liaison C7-P2 confèrent un poids minoritaire aux formes **A** et **C**.

Par ailleurs, ce système permet d'étudier finement les effets induits par la déaromatisation en ne modifiant pas la sphère de coordination du métal (en effet les complexes de ruthénium décrits par le groupe de D. Milstein perdent généralement un halogène lors de la déprotonation). Il vient s'ajouter au petit nombre (13 résultats dans la CCDC) de complexes pinceurs déaromatisés connus, malgré l'intérêt que ce domaine a suscité dans les dix dernières années.²⁵ Enfin, il constitue le premier exemple de caractérisation à l'état solide d'un complexe déaromatisé portant un ligand PNN. En effet les treize autres exemples portent des ligands PNP et les complexes déaromatisés du célèbre ligand ^{*t*}BuPNN de D. Milstein n'ont jamais été caractérisés à l'état solide mais seulement *in-situ*. Ainsi la fonction iminophosphorane semble apporter une stabilité accrue aux complexes lors de la déaromatisation comme escompté au début de cette étude.

4. Synthèse directe d'un complexe déaromatisé palladium-alkyle

La synthèse du complexe $[L^*PdCl]$ est facile et quantitative *in-situ*, pour autant les rendements isolés de ce complexe sont relativement faibles et nécessite d'isoler le complexe intermédiaire $[L^*PdCl]Cl$. Un précurseur dialkyle-palladium comme $[PdMe_2(TMEDA)]$ (TMEDA = TetraMéthylEthylèneDiAmine) comportant donc une base interne semble particulièrement approprié pour engendrer directement un complexe déaromatisé tout en fournissant un sous-produit (le méthane) s'éliminant facilement.

La réaction est réalisée dans le toluène, après quelques minutes, une solution rouge limpide et un précipité blanc sont obtenus. Ce dernier est filtré et le milieu réactionnel analysé par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ *in situ* révélant deux singulets respectivement à 23,0 et 9,1 ppm. De tels déplacements chimiques et l'absence de constante de couplage $^3J_{PP}$ ne correspondent pas au produit attendu mais à un intermédiaire peu stable dont la structure exacte n'a pu être élucidé (*vide infra*). Pourtant, après quelques heures de réaction, un précipité rouge se forme. Le spectre RMN du phosphore révèle alors la formation de deux nouveaux doublets ($^3J_{PP} = 8,3$ Hz) à 33,7 et 29,0 ppm en bien meilleur accord avec la structure espérée. Après 2 jours de réaction, la conversion vers le second produit est totale. En réalisant la réaction directement dans le THF deutéré dans un tube RMN, le signal caractéristique du méthane ($\delta_{\text{H}} = 0,19$ ppm) est observé et concomitant à la formation des deux doublets en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Par ailleurs, le spectre proton met en évidence la formation de trois signaux (6,40 ; 6,08 et 5,23 ppm) attribués à une pyridine déaromatisée. Deux doublets à 4,12 ppm ($^3J_{PH} = 7,5$ Hz) et 3,17 ppm ($^2J_{PH} = 3,2$ Hz) intégrant respectivement pour deux et un proton sont aussi présents. Enfin un doublet ($^3J_{PH} = 1,8$ Hz) intégrant pour trois protons à -0,80 ppm permet de conclure sans ambiguïté à la formation du composé $[\text{L}^{\text{I}^*}\text{PdMe}]$ (Schéma 186).



Un chauffage de la réaction conduit à la formation d'un voile métallique sur les parois du tube RMN et à la formation d'éthane ($\delta_{\text{H}} = 0,85$ ppm) mettant en évidence que le complexe intermédiaire n'est pas stable thermiquement et élimine facilement de l'éthane conduisant ainsi à la formation de palladium(0).

En réalisant la réaction sur une plus grosse échelle, le composé $[\text{L}^{\text{I}^*}\text{PdMe}]$ peut être isolé avec un rendement de 56 %. Ce dernier cristallise très facilement mais sous la forme d'aiguilles extrêmement fines et est donc très difficile à analyser par diffraction des rayons X. Une structure cristallographique de (très) faible qualité a néanmoins pu être obtenue et est présentée à la Figure 70.

Du fait de la très faible qualité des données, cette structure permet simplement de confirmer la connectivité, les longueurs de liaison ne pouvant pas être discutées précisément à cause de leurs larges incertitudes. Pour autant, l'ensemble des longueurs de liaison tend à confirmer la déaromatisation de la pyridine, comme observée par RMN du proton.

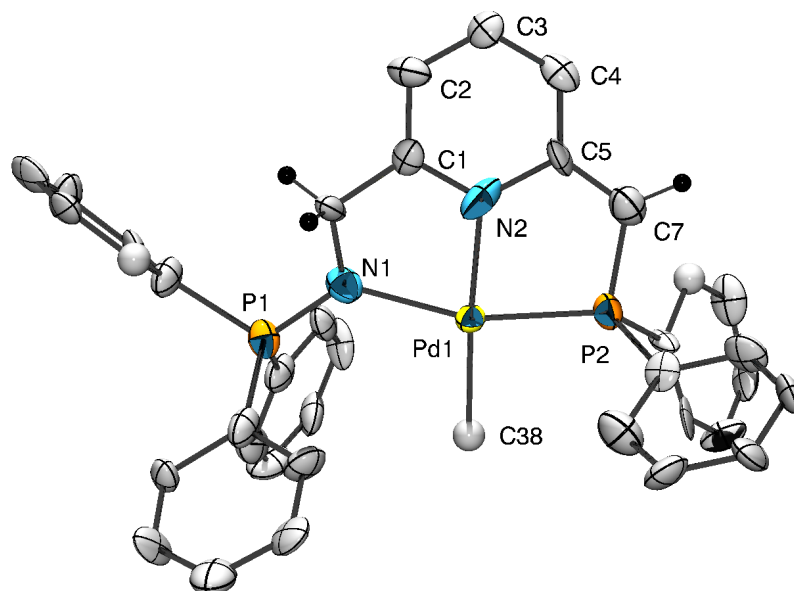


Figure 70 - ORTEP de $[L^1PdMe]$ – Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : N1-P1 1,60(2), N1-Pd1 2,14(2), P2-Pd1 2,213(7), N2-Pd1 2,05(2), C38-Pd1 2,09(2), C7-P2 1,78(3), N2-C1 1,36(3), C1-C2 1,37(3), C2-C3 1,42(4), C3-C4 1,40(3), C4-C5 1,40(3), C5-N2 1,43(3), C1-C6 1,47(3), C5-C7 1,36(3) ; N1-Pd1-P2 161,9(5), N2-Pd1-C38 175,7(9), N1-Pd1-N2 79,8(8), P2-Pd1-N2 83,1(6), N1-Pd1-C38 103,9(9), P2-Pd1-C38 94,1(7).

5. Réactivité des complexes déaromatisés

a. Vis-à-vis des substrats protiques

La réactivité stœchiométrique des complexes déaromatisés PNP vis-à-vis des substrats protiques R-EH (E = N, S, O) a notamment été étudiée par les groupes de D. Milstein²⁶ et J. I. van der Vlugt.²⁷⁻²⁹ Dans l'ensemble des cas, le fragment R-E est transféré sur le métal et le bras déaromatisé reprotoné.

Afin d'évaluer cette réactivité, une solution du complexe $[L^1PdCl]$ dans le dichlorométhane a été mise en présence d'un léger excès de méthanol deutéré (Schéma 187).

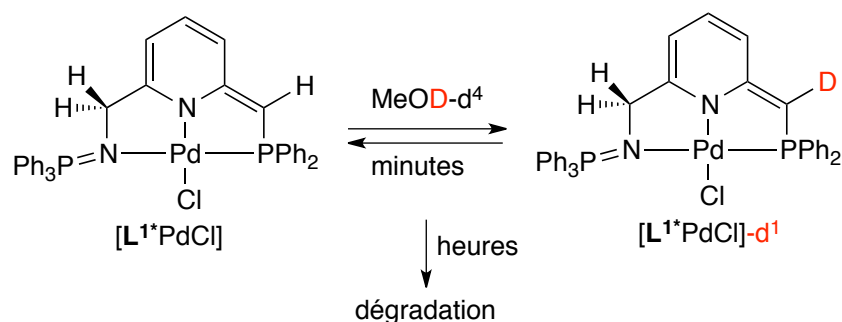


Schéma 187 - Deutération réversible de la position benzylique

Comme représenté à la Figure 71, le temps d'effectuer la seconde mesure (environ 2 minutes), le signal du proton benzylique disparaît presque totalement quand le reste du spectre reste inchangé tout comme le spectre RMN $^{31}P\{^1H\}$. L'échange est rapide mais malheureusement après plusieurs

heures, le complexe se détériore, sans doute par la protonation de l'iminophosphorane en aminophosphonium, et conduit à la dégradation totale de l'échantillon.

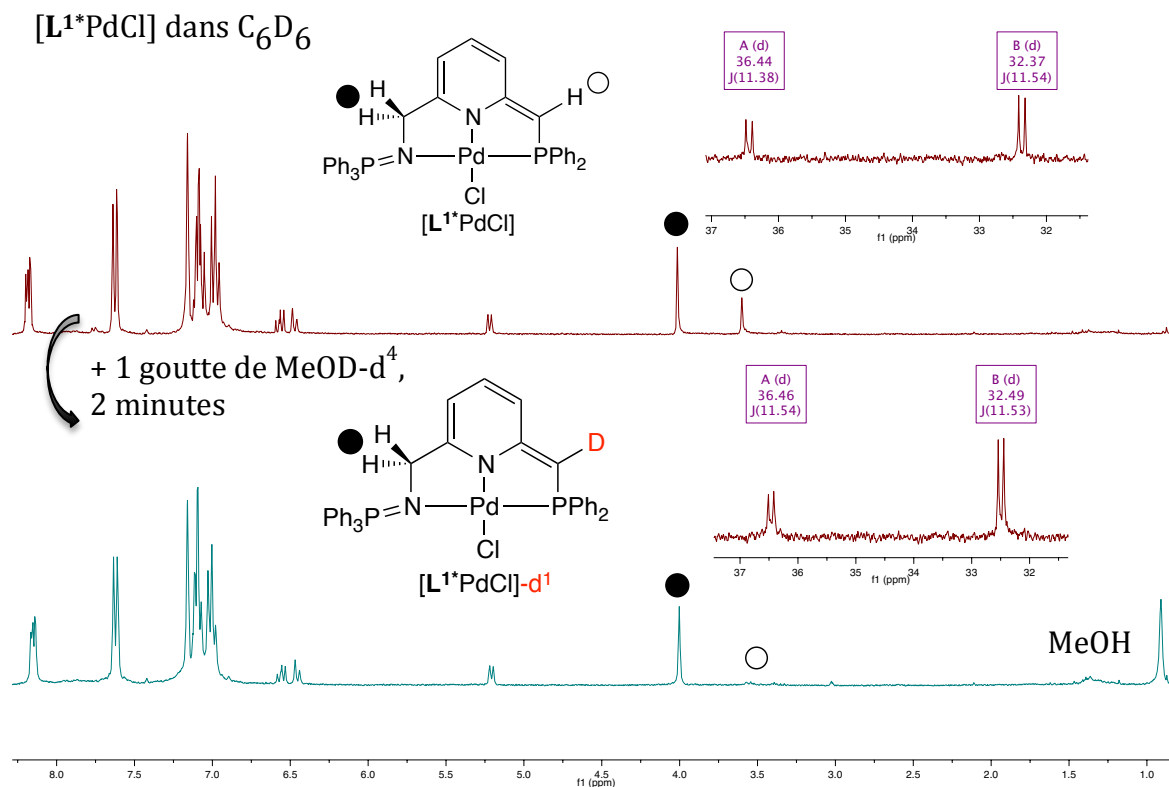


Figure 71 - Deutération de la position benzylique en présence de MeOD (spectres ¹H{³¹P} et ³¹P{¹H} (C₆D₆))

Ainsi la deutération de la position benzylique est réversible, c'est seulement l'excès de méthanol qui conduit à une deutération totale. La configuration électronique du palladium(II) en géométrie plan carrée rend un mécanisme par coopération métal-ligand classique peu probable pour expliquer cette transformation. Trois mécanismes alternatifs peuvent être imaginés pour un tel échange (Schéma 188). Deux mécanismes limites font intervenir la rupture hétérolytique de la liaison oxygène-deutérium et la formation d'un complexe intermédiaire chlorure ou méthanolate.

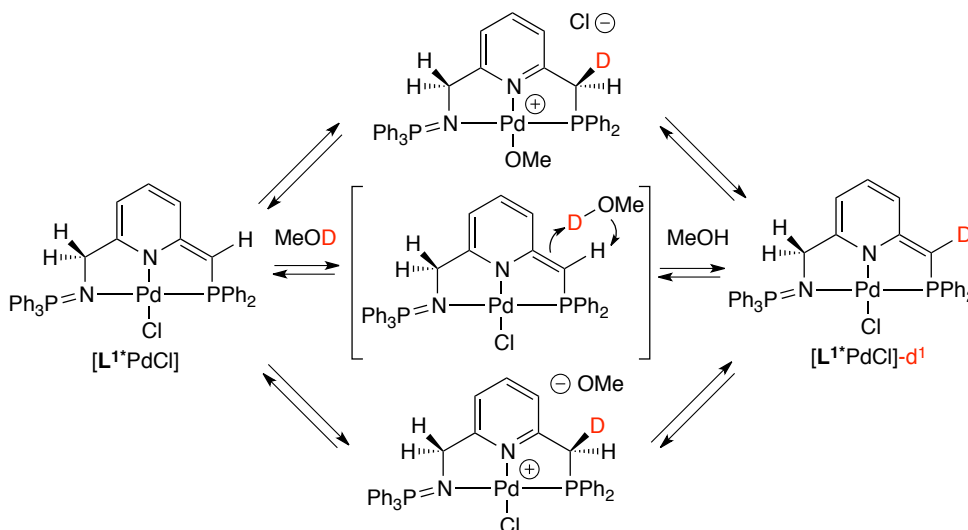


Schéma 188 - Mécanismes possibles pour la deutération réversible de la position benzylique

Enfin un mécanisme concerté ne faisant pas intervenir le métal est envisageable. Ces trois mécanismes sont en cours d'étude par des méthodes DFT qui devraient permettre de trancher quant à la voie la plus favorable.

L'activation d'aniline et de phénol par le complexe $[L^*PdCl]$ a aussi été envisagée ; lors de la réaction entre le complexe déaromatisé et le *para*-cyanophénol, un précipité est rapidement formé. L'analyse RMN $^{31}P\{^1H\}$ met en évidence deux doublets proches à 36,2 et 35,7 ppm. La très faible solubilité du produit rend son analyse difficile par RMN du proton, mais semble mettre en évidence la formation d'un composé réaromatisé, produit de l'addition du phénol par coopération métal-ligand. Pour autant les éléments spectroscopiques sont trop faibles pour conclure totalement à la formation de cette espèce (Schéma 189).

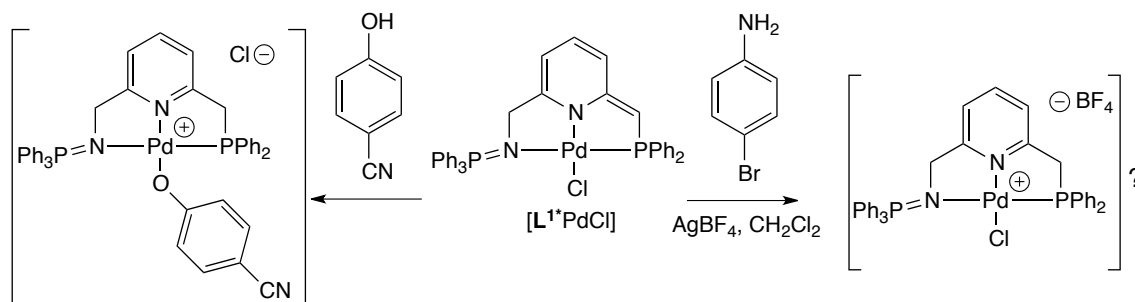


Schéma 189 - Essais de réactivité vis-à-vis d'aniline et de phénol

La même réaction a été envisagée avec la *para*-bromoaniline (Schéma 189). Dans ce cas, aucun changement n'est observé et le spectre $^{31}P\{^1H\}$ de $[L^*PdCl]$ est conservé. Raisonnant que l'approche de l'amine est rendue difficile par la présence du chlore, son remplacement par un contre-ion non-coordinant a été envisagé. En effet, dès l'ajout d'un équivalent de tétrafluoroborate d'argent, un précipité brun est instantanément formé. Celui-ci ne peut être extrait qu'avec le dichlorométhane. Pourtant après purification du produit, les signaux de l'aniline ne sont pas présents et le spectre 1H révèle une espèce aromatique très similaire à $[L^*PdCl]Cl$.

Face à ce résultat, la synthèse d'un complexe déaromatisé cationique a été entreprise. Deux voies ont été envisagées : la déhalogénéation de $[L^*PdCl]$ en présence d'un ligand neutre comme la pyridine ou la déaromatisation du complexe dicationique $[L^*Pd(py)](BF_4)_2$ précédemment synthétisé (Schéma 190).

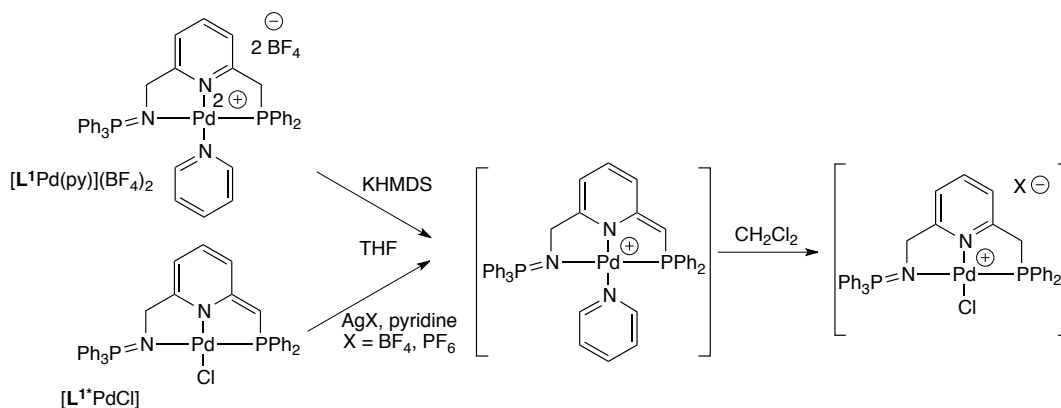


Schéma 190 - Tentatives de synthèse d'un complexe déaromatisé cationique

Dans les deux cas, la réaction est effectuée dans le THF et conduit rapidement à la formation d'un précipité. En analysant la réaction *in-situ*, un système AB est formé à 36,3 ppm en RMN du phosphore ($^3J_{PP} = 10,5$ Hz, $\Delta_{AB} = 0,5$ ppm), la très faible solubilité du composé rend son analyse difficile par RMN du proton mais semble mettre en évidence une déaromatisation de la pyridine. Afin de mieux solubiliser le complexe, l'usage de dichlorométhane s'avère nécessaire. Après cela, le produit caractérisé ne présente plus de déaromatisation benzylique et est très similaire au composé $[L^1PdCl]Cl$ comme évoqué précédemment. Lors de l'usage de l'hexafluorophosphate d'argent comme agent déhalogénant, des mono-cristaux ont notamment pu être obtenus et la structure cristallographique du complexe $[L^1PdCl]PF_6$ est présentée à la Figure 72.

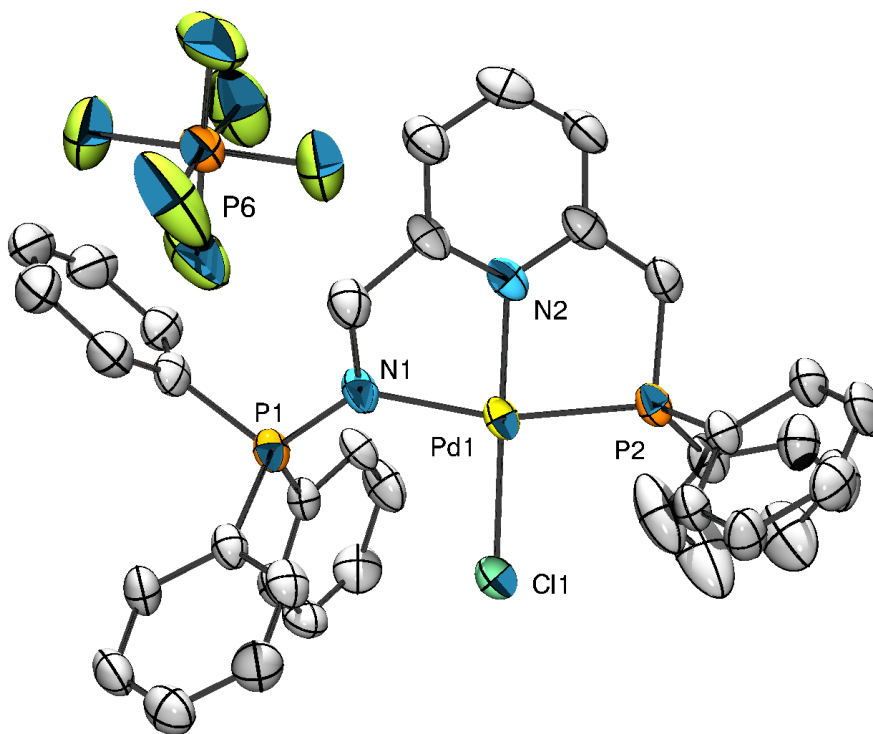


Figure 72 - ORTEP de $[L^1PdCl]PF_6$ – Une seule des deux molécules co-cristallisées est présentée, une molécule de THF et les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : N1-P1 1,617(6), N1-Pd1 2,074(6), P2-Pd1 2,207(2), N2-Pd1 2,001(6), Cl1-Pd1 2,295(2) ; N1-Pd1-P2 164,1(2), N2-Pd1-Cl1 175,8(2), N1-Pd1-N2 80,2(3), P2-Pd1-N2 83,9(2), N1-Pd1-Cl1 99,7(2), P2-Pd1-Cl1 96,23(8).

Cette structure est en tout point similaire aux structures des complexes $[L^{1*}PdCl]Cl$ et $[L^{1*}Pd(py)](BF_4)_2$, et ne mérite pas plus de commentaires. Elle permet tout de même de confirmer la réaromatisation visible par RMN du proton et la présence d'un chlorure qui est censé avoir été retiré. Malgré des essais répétés, le complexe intermédiaire n'a pu être ni isolé, ni caractérisé proprement. Sa dégradation en $[L^1PdCl]X$ ($X = BF_4, PF_6$) semble s'expliquer par une réaction avec le dichlorométhane nécessaire à la solubilité du complexe mais la présence de traces d'eau dans les sels d'argent (comme rencontré au chapitre II) n'est pas à exclure totalement. L'usage de sel de sodium ou de potassium possédant un contre-ion solubilisant, comme $KBPh_4$ par exemple, permettrait sans doute d'isoler le complexe déaromatisé cationique intermédiaire.

b. Vis-à-vis des boranes

À la suite des échecs rencontrés pour la synthèse d'un complexe déaromatisé cationique par déhalogénéation du complexe $[L^{1*}PdCl]$, la possibilité d'obtenir un tel complexe par déalkylation de

$[L^*PdMe]$ a été envisagé. De telles réactions sont généralement réalisées à l'aide d'acide de Lewis tel que le carbocation trityle (CPh_3^+) ou de borane ($B(C_6F_5)_3$) et constitue souvent l'étape d'initiation de catalyse de polymérisation, en particulier par des complexes de terres-rares.^{30–33}

Le traitement d'une suspension de $[L^*PdMe]$ par un équivalent de $B(C_6F_5)_3$ conduit à une solution homogène incolore après deux heures d'agitation. La RMN du phosphore révèle alors deux nouveaux signaux, un doublet de doublet à 47.1 ppm ($J = 22.8, 7.7$ Hz) et un doublet à 31.1 ppm ($J = 7.7$ Hz). Après purification, le nouveau composé est obtenu sous la forme d'un solide blanc cassé (Schéma 191). En réalisant la réaction directement dans le THF- d_8 , les signaux caractéristiques du sous-produit de déméthylation $MeB(C_6F_5)_3$ ($\delta_H = 0,50$ ppm, $\delta_B = -14,8$ ppm) ne sont pas observés,³⁴ alors que le signal du méthyle coordiné persiste à - 0,26 ppm (d, $^3J_{PH} = 1,5$ Hz). De plus, l'analyse du spectre proton du produit purifié dans le toluène deutéré révèle un système de deux doublets de doublets à 4,08 et 3,79 ppm de même intégration. Ceux-ci se simplifient en un système AB ($^2J_{HH} = 17,1$ Hz) lors du découplage du phosphore. Ces deux signaux sont donc des protons diastéréotopiques possédant deux constantes de couplage différentes au phosphore ($^3J_{PH} = 10,7$ Hz et 2,5 Hz) et révèlent une perte de la symétrie planaire du complexe. Cette observation est confirmée par le spectre HSQC 1H - ^{13}C (Figure 73) : les deux signaux corrèlent avec le même carbone à 59,4 ppm.

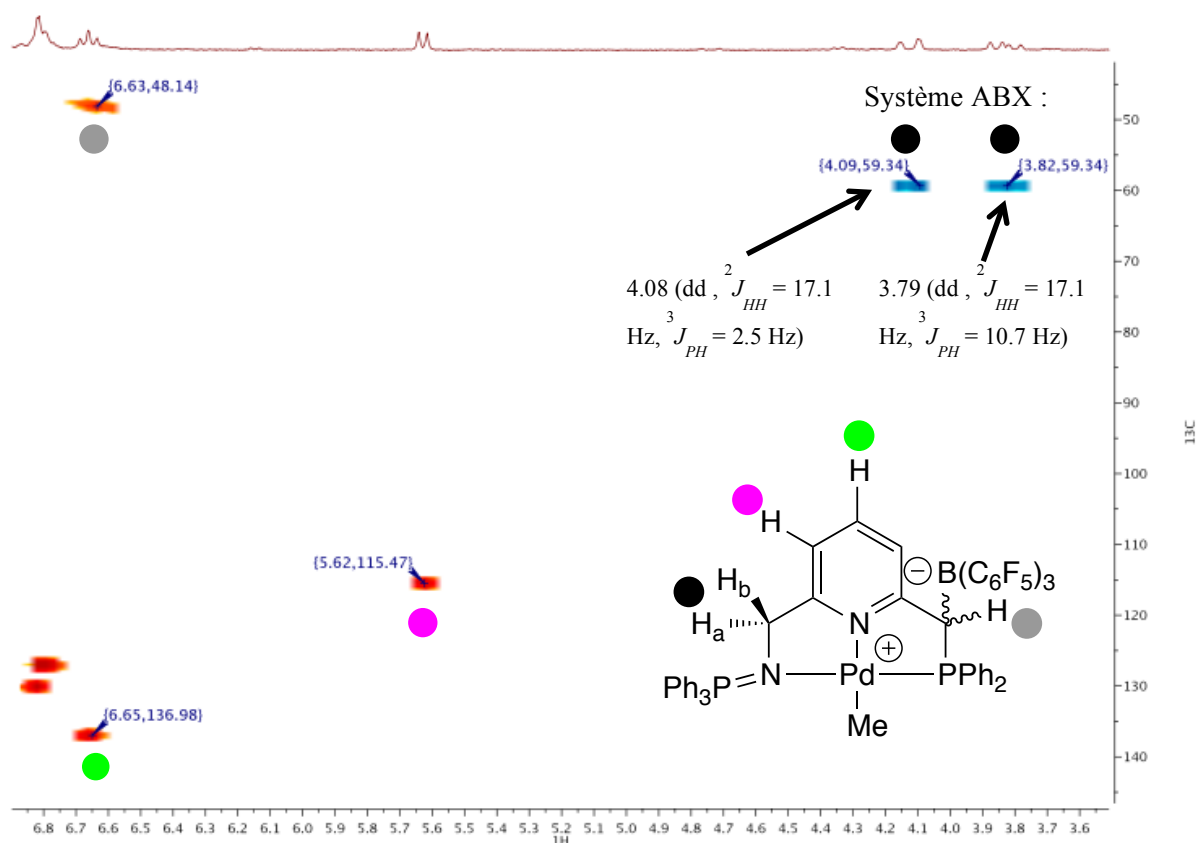


Figure 73 - Extrait du spectre HSQC 1H - ^{13}C de $[L^{1B}PdMe]$ (bleu = CH_2 , rouge = CH, CH_3)

La phase du spectre montre de plus que ces signaux sont un fragment CH_2 et sont donc les protons portés par le bras iminophosphorane formant un système ABX avec le phosphore. Le spectre révèle de plus que le proton porté par le bras phosphine résonne désormais (cela correspond à une diminution de 3,5 ppm par rapport à $[L^*PdMe]$) à 6,63 ppm (confondu avec un signal de la pyridine,

Figure 73). Il s'agit d'un groupement CH, ce signal corrèle avec un carbone à 48,1 ppm dont le signal ne peut pas être observé (un zoom poussé tend à mettre en évidence un signal très fortement élargi) sur le spectre ^{13}C simple.

Enfin, l'un des signaux de la pyridine apparaît très blindé à 5,62 ppm (comme dans une espèce déaromatisée) mais l'ensemble des autres signaux montre une nature aromatique de la pyridine. Le spectre ^{11}B met en évidence un singulet à -10,5 ppm relativement fin ($\nu_{1/2} = 27$ Hz) typique d'un alkyle-borane. Pour finir le spectre ^{19}F est très complexe et comprend douze à quinze signaux couplés entre eux et montre une différenciation des fluors portés par le groupement $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. L'ensemble de ces éléments tend à prouver que la réaction forme un produit zwitterionique $[\text{L}^{18}\text{PdMe}]$ résultant d'une B-alkylation de la position benzylique du ligand comme décrit au Schéma 191. Il est isolé avec un rendement de 75 %.

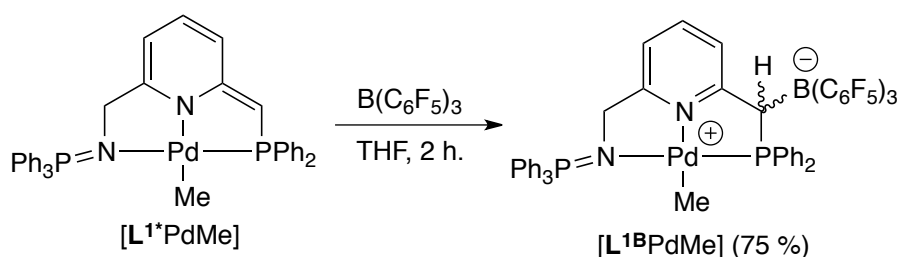


Schéma 191 - Réactivité de $[L^{IB}PMel]$ vis-à-vis de $B(C_6F_5)_3$

L'analyse élémentaire est en accord avec cette formulation mais c'est l'obtention de monocristaux et leurs analyses par diffraction des rayons X qui permet de confirmer définitivement cet arrangement (Figure 74).

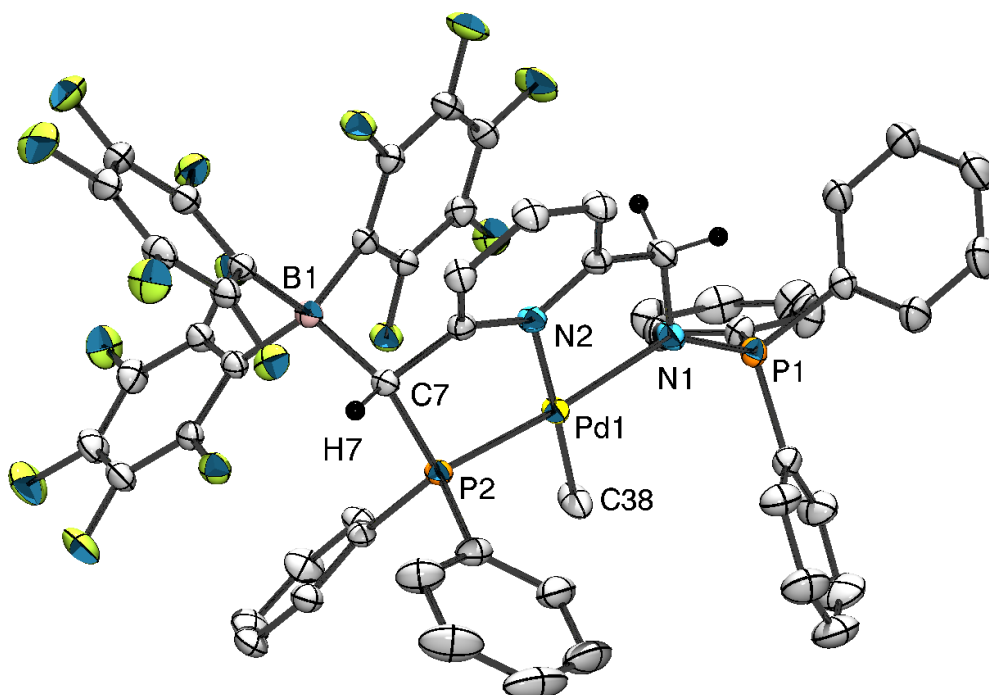


Figure 74 - ORTEP de $[L^{1B}PdMe]$ – Les atomes d'hydrogènes, hormis H7 ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : N1-P1 1,597(2), N1-Pd1 2,136(2), P2-Pd1 2,2078(6), N2-Pd1 2,073(2), C38-Pd1 2,056(2), C5-C7 1,515(3), C7-P2 1,868(2), C7-B1 1,710(3), C7-H7 0,94(3) ; N1-Pd1-P2 159,60(6), N2-Pd1-C38 177,6(1), N1-Pd1-N2 80,11(7), P2-Pd1-N2 81,95(5), N1-Pd1-C38 101,9(1), P2-Pd1-C38 95,81(7), P2-C7-B1 122,9(1), C5-C7-B1 108,0(2), B1-C7-H7 104(2).

La structure de $[L^{1B}PdMe]$ à l'état solide montre une conservation de la géométrie plan carrée, la longueur de la liaison iminophosphorane ne semble pas être influencée par la formation de l'adduit (N1-P1 1,597(2) vs. 1,595(5) Å dans $[L^1PdCl]$). La pyridine est réaromatisée, les longueurs de liaison C5-C7 et C7-P2 étant de l'ordre des valeurs observées dans $[L^1PdCl]Cl$. La liaison bore-carbone formée est de 1,710(3) Å et se situe dans les valeurs hautes observées pour des liaisons C-B(C_6F_5)₃ (moyenne CCDC : 1,667 Å). Enfin la qualité des données permet de localiser avec une bonne précision l'hydrogène H7 (C7-H7 0,94(3) Å). Comme lors de la déaromatisation, les longueurs de liaisons de coordination sont peu affectées par la formation du produit $[L^{1B}PdMe]$. Toutefois, la structure met en évidence que le fragment $B(C_6F_5)_3$ vient « s'emboîter » sur l'une des faces du complexe déaromatisé par la formation de deux interactions $\pi-\pi$ entre les cycles fluorés et un des substituant de la phosphine et la pyridine respectivement comme représenté à la Figure 75 (distances entre les centroïdes : 3,59 et 3,64 Å).³⁵

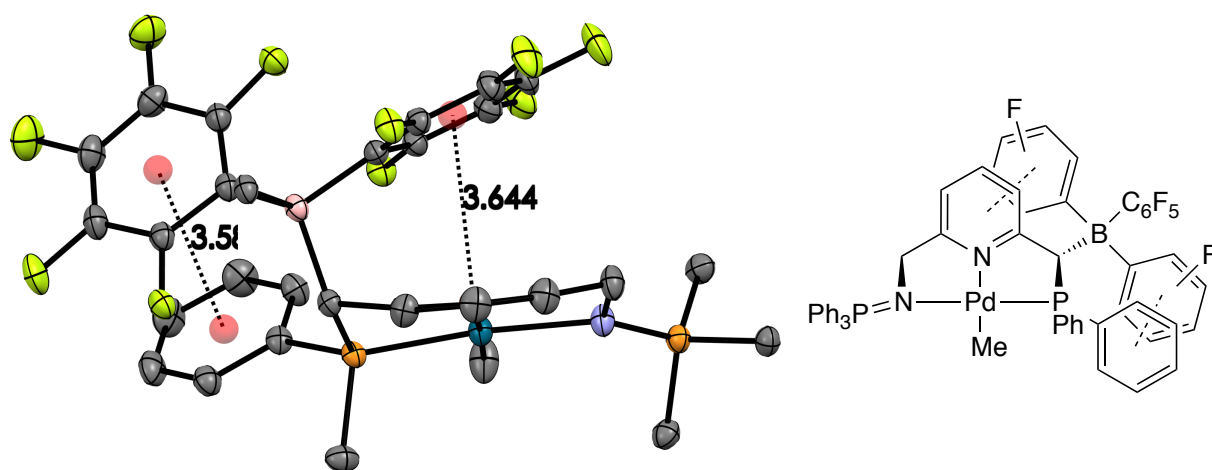


Figure 75 - Déviation de la pyridine et interactions $\pi-\pi$ (vue suivant l'axe C3-N2)

La formation du produit et de ces interactions induisent une légère déviation par rapport aux structures précédentes : le plan de coordination formé par les atomes N1, N2, P2 et C38 est maintenant dévié par rapport au plan de la pyridine d'un angle de 14°. Cette déviation ne s'effectue plus suivant l'axe Pd1-N2 comme précédemment mais par l'axe N1-P2. Cette rotation est permise par la rotation facile autour des liaisons benzyliques (Figure 75).

La formation d'un tel produit n'est pas sans rappeler les travaux de D. Milstein sur l'activation stœchiométrique de liaison B-H par un pinceur déaromatisé de ruthénium évoqué dans le chapitre introductif (Schéma 192).³⁶

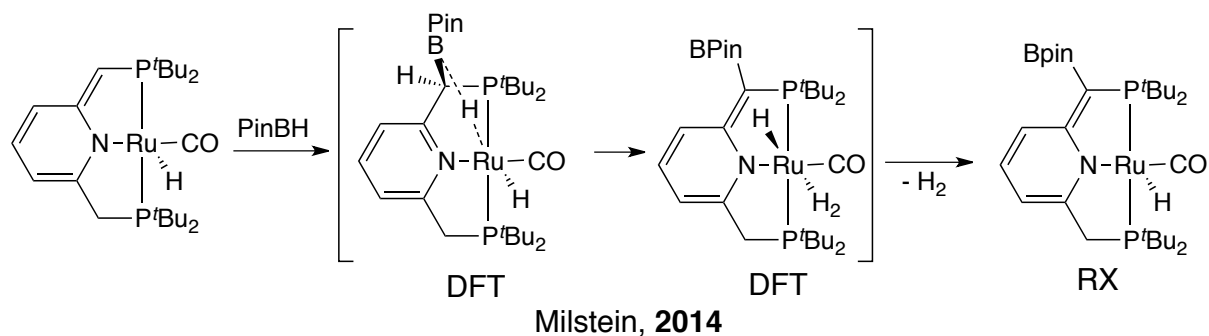
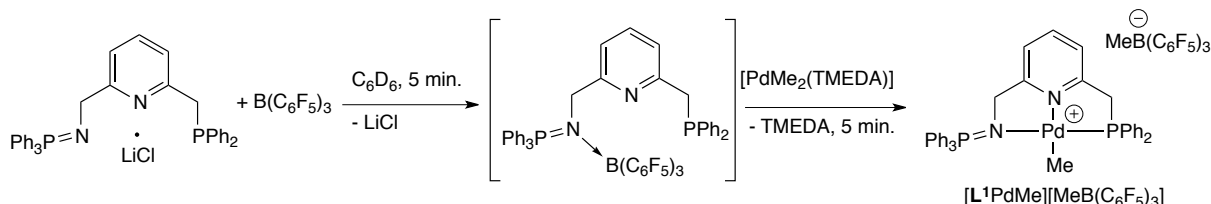


Schéma 192 - Activation de liaison BH par un complexe déaromatisé de ruthénium

Dans cet exemple, le groupe de D. Milstein avait mis en évidence que la réaction entre le complexe déaromatisé et le pinacole borane conduisait à la formation d'un nouveau complexe déaromatisé fonctionnalisé par le pinacole borane et la perte de dihydrogène. Les calculs DFT entrepris avaient mis en évidence qu'une telle réactivité était expliquée par la formation d'un adduit intermédiaire similaire à $[L^{1B}PdMe]$ suivi d'une activation de la liaison B-H.

Des essais préliminaires ont mis en évidence que $[L^{1*}PdMe]$ réagissait avec le catéchole borane, pour autant la réaction n'est pas univoque et les produits n'ont pas pour l'heure pu être caractérisés.

Enfin, c'est bien la nature déaromatisée du complexe qui conduit à une telle réactivité. En effet, le complexe chloré $[L^{1*}PdCl]$ conduit à un produit $[L^{1B}PdCl]$ en tout point similaire à $[L^{1B}PdMe]$. De plus lorsque le complexe déaromatisé n'est pas préparé avant de l'ajout du borane, la réaction ne conduit pas à la formation du complexe $[L^{1B}PdMe]$ (Schéma 193).

Schéma 193 - Formation de $[L^1PdMe][MeB(C_6F_5)_3]$

Dans ce cas, le mélange du ligand L^1 avec $B(C_6F_5)_3$ conduit d'abord à la formation d'une paire de Lewis frustrée entre l'iminophosphorane et le borane caractérisé par un singulet à 25,7 ppm (B-N=P) et un singulet à - 17,6 ppm (PPh_2).^{37,38} Par la suite l'addition de $[PdMe_2(TMEDA)]$ conduit instantanément à la formation d'un nouveau complexe caractérisé par deux doublets ($^3J_{PP} = 7,3$ Hz) en RMN du phosphore à 34,1 et 29,7 ppm. Les spectres ^{11}B et ^{19}F permettent de mettre en évidence la présence d'un anion $MeB(C_6F_5)_3$. Le spectre proton révèle quant à lui une pyridine aromatique et la présence d'un méthyle sur le palladium à - 0,26 ppm ($^3J_{PH} = 2,4$ Hz), ainsi que deux doublets dans la région benzylique à 4.29 (d, $^3J_{PH} = 6.9$ Hz) et 3.63 ppm (d, $^2J_{PH} = 11.9$ Hz) caractéristiques, respectivement, de la fonction iminophosphorane et de la fonction phosphine. Ces données permettent de conclure à la formation du produit $[L^1PdMe][MeB(C_6F_5)_3]$ dans ce cas.

III. Complexes de ruthénium de L^1 et L^2

L'étude des ligands PNP et PNN comportant un squelette de lutidine et présentant une coopération métal-ligand s'est majoritairement focalisée autour de leurs complexes de ruthénium(II). Par ailleurs, la plupart des nouveaux systèmes catalytiques utilisant ce principe comportait également ce métal.^{25,26} Cela peut s'expliquer par deux raisons : premièrement, le ruthénium(II) avec une configuration électronique d^6 privilégie presque exclusivement les géométries octaédriques saturées ou non (un ligand apical pouvant souvent être retiré, engendrant ainsi des complexes à 16 électrons stables mais réactifs). De telles géométries permettent une proximité entre les positions apicales et le plan *méridional* du ligand et donc d'initier ainsi facilement la coopération métal-ligand. Deuxièmement, le ruthénium est connu pour stabiliser particulièrement bien les ligands hydrures qui sont généralement impliqués dans les étapes de coopération métal-ligand.

En ce sens, la synthèse et l'étude de complexes de ruthénium des nouveaux ligands L^1 et L^2 constituent une étape nécessaire afin de pouvoir les confronter à leurs analogues connus dans la littérature.

1. Synthèse de complexe de ruthénium(II) dichlorures

a. Complexes du ligand L^1

Initialement, la coordination du ligand L^1 .LiCl a été entreprise avec le précurseur $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ dans le benzène (Schéma 194).

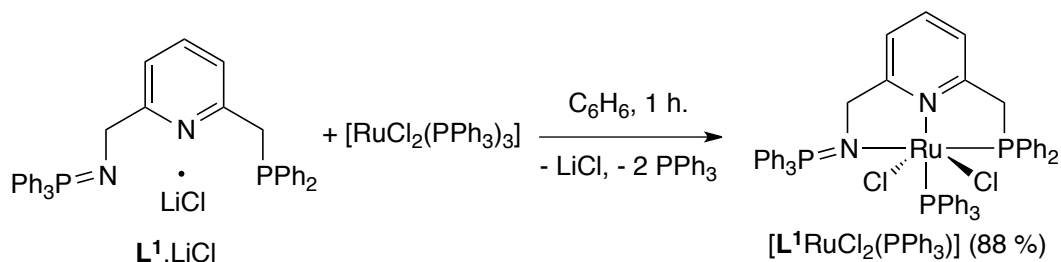


Schéma 194 - Synthèse de $[L^1RuCl_2(PPh_3)]$

Le spectre RMN $^{31}P\{^1H\}$ du milieu réactionnel montre la présence d'un singulet à - 5 ppm caractéristique de la triphénylphosphine libre. Les signaux du ligand ont quant à eux disparu et un système AMX est formé (Figure 76). La présence de trois signaux indique la présence d'une triphénylphosphine coordonnée. Le spectre présente deux doublets à 39,1 et 44,7 ppm ayant respectivement des constantes de couplage de 34,1 et 19,7 Hz, enfin un doublet de doublet couplant avec les deux signaux précédemment est présent à 54,3 ppm. L'analyse des spectres de corrélation phosphore-proton et carbone-proton permet d'attribuer ces signaux et les constantes de couplage respectives comme représenté à la Figure 76. La constante de couplage intra-ligand ($^3J_{trans} = 19,6$ Hz)

est largement plus élevée que dans les complexes de palladium du même ligand (entre 7 et 12 Hz). Enfin la constante de couplage entre la phosphine et l'iminophosphorane ($^3J_{cis}$) est éteinte.

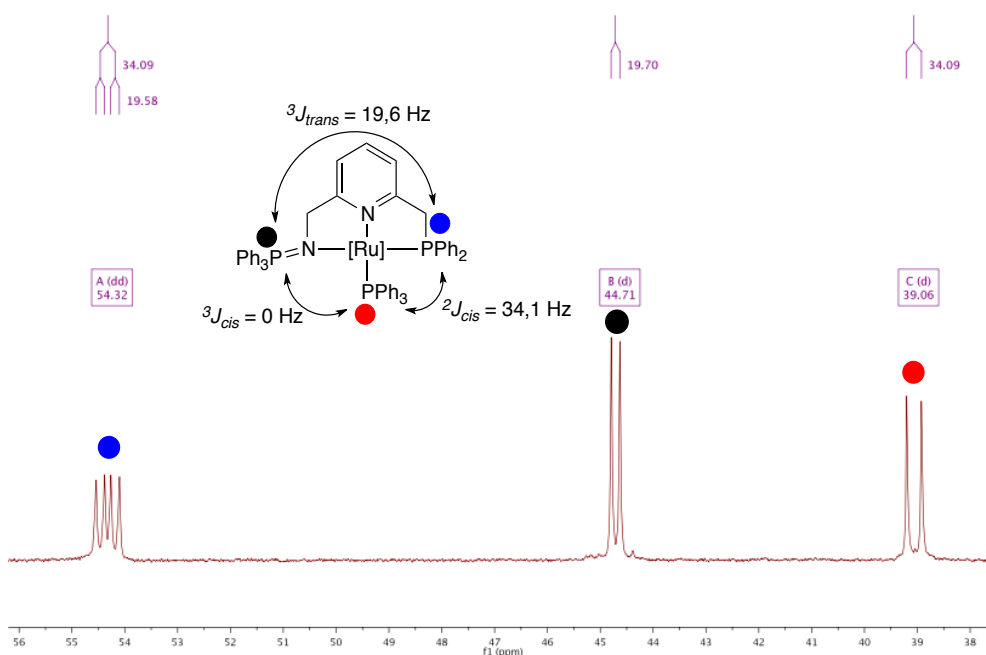


Figure 76 - Spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{L}^1\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)]$

Bien d'indicatif, le spectre phosphore ne permet pas de trancher quant à l'arrangement relatif des ligands. Le spectre proton à température ambiante est très peu résolu et présente des signaux larges dans la région benzyliques. En enregistrant le spectre à -60°C dans de chloroforme, deux systèmes AMX sont mis en évidence et témoignent donc d'une diastéréotopie des protons du bras phosphine et iminophosphorane. Ainsi, il n'existe pas de symétrie planaire en solution, suggérant le positionnement du ligand triphénylphosphine en position apicale ou d'une perte de symétrie du ligand causée par la coordination de PPh_3 dans le plan du ligand.

Ces observations sont confirmées par l'obtention de la structure cristallographique du complexe $[\text{L}^1\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)]$ par diffusion de pentane dans une solution concentrée dans le benzène (Figure 77).

L'atome de ruthénium se situe dans une géométrie octaédrique déformée par la contrainte *mériodionale* imposée par le ligand (N2-Ru1-N1 $75,6(1)^\circ$ et P1-Ru1-N1 $80,98(7)^\circ$). Les atomes de chlores se situent en *trans* l'un de l'autre, en position apicale (Cl1-Ru1-Cl2 $175,74(3)^\circ$). Enfin, le ligand triphénylphosphine ancillaire vient se coordonner en *trans* de la pyridine. L'ensemble des longueurs de liaison est proche des valeurs observées précédemment ou celles de la littérature.

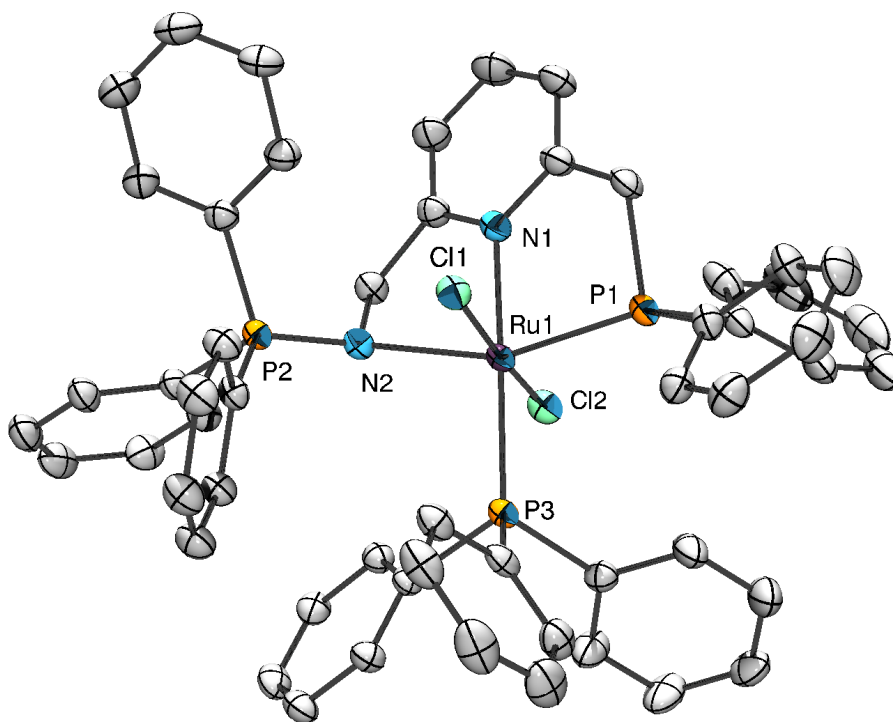


Figure 77 - ORTEP de $[L^1RuCl_2(PPh_3)]$ – Une molécule de benzène co-cristallisée et les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : N2-P2 1,600(2), N2-Ru1 2,249(2), P1-Ru1 2,2537(7), N1-Ru1 2,103(2), P3-Ru1 2,3545(7), Cl1-Ru1 2,4168(7), Cl2-Ru1 2,4169(7) ; N2-Ru1-P1 156,42(6), N1-Ru1-P3 171,64(7), Cl1-Ru1-Cl2 175,74(3), N2-Ru1-N1 75,6(1), P1-Ru1-N1 80,98(7), P3-Ru1-N2 100,78(6), P3-Ru1-P1 102,80(3), N1-Ru1-Cl1 88,47(7), N2-Ru1-Cl1 91,10(6), P1-Ru1-Cl1 85,20(3), P3-Ru1-Cl1 99,22(3), N1-Ru1-Cl2 87,29(7), N2-Ru1-Cl2 88,19(6), P1-Ru1-Cl2 93,78(3), P3-Ru1-Cl2 85,03(3).

Comme dans la plupart des structures à l'état solide du ligand L^1 , le plan de coordination se retrouve dévié du plan de la pyridine d'un angle d'environ 22°. Mais plus notablement, le groupe triphénylphosphine de l'imino-phosphorane accompagne cette déviation à cause de la contrainte stérique engendrée par le ligand ancillaire PPh_3 . Cette déviation est mise en évidence à la Figure 78.

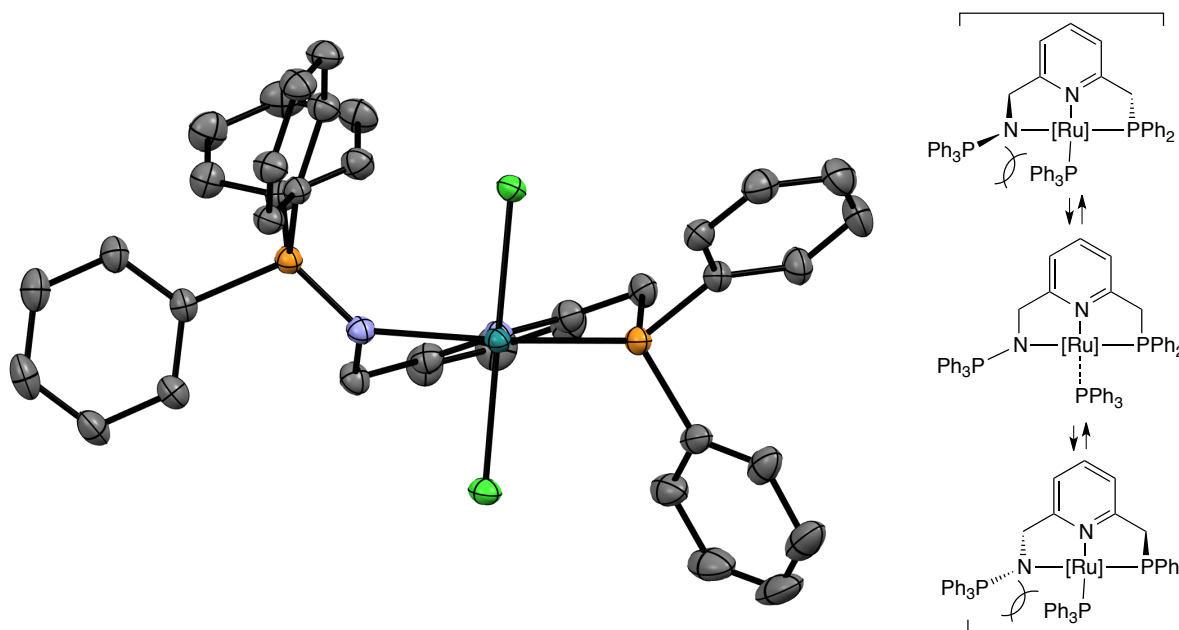


Figure 78 - Déformation de la liaison iminophosphorane (vue suivant l'axe P3-Ru1-N1, le ligand PPh_3 a été omis pour plus de clarté) et possible équilibre en solution

Un tel arrangement, permet d'expliquer la symétrie C_1 observée à basse température par RMN du proton. Un mécanisme faisant intervenir la décooordination partielle de la triphénylphosphine pour passer d'une forme à l'autre semble plausible pour expliquer la diastéréotopie des protons benzyliques observées à basse température.

Ce résultat est pourtant en partie décevant, en effet un ligand PPh_3 restant présent, la sphère de coordination du ruthénium est saturée électroniquement mais aussi stériquement, à l'image de la diastéréotopie observée. Au regard de la littérature, les ligands $^PhPNP^{39}$ et $^EtNNN^{40}$ conduisent au même résultat (Schéma 195). Un ligand bis-NHC plus encombré conduit lui à une isomérisation du complexe mais le ligand PPh_3 reste présent en position apicale.⁴¹

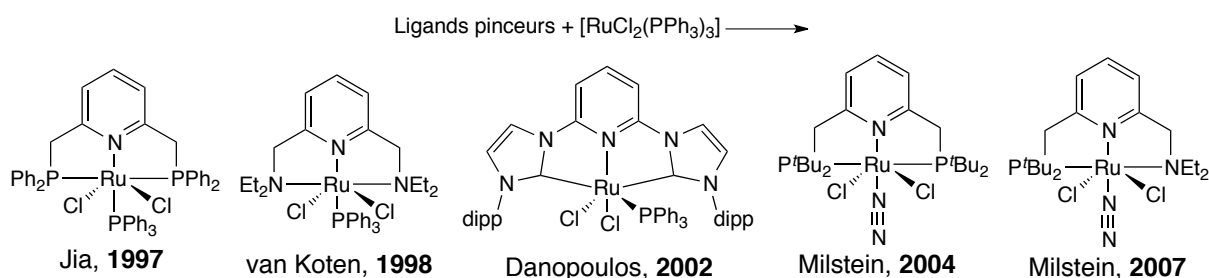


Schéma 195 - Gamme des complexes obtenus à partir de ligands pinceurs ENE ($E = P, N, C$)

C'est seulement l'usage du ligand tBuPNP qui permet le départ du dernier ligand triphénylphosphine, alors remplacé par une molécule de diazote.⁴² D. Milstein a par ailleurs montré que le ligand dissymétrique tBuPNN était aussi en mesure de former le même complexe diazote.⁴³ Ces exemples mettent en évidence que c'est la forte pression stérique exercée par au moins l'un des groupes coordinants qui permet le départ du dernier ligand PPh_3 . Malgré le fort encombrement du ligand L^1 , la flexibilité du groupement iminophosphorane ne permet pas d'induire une telle réaction.

Afin de remédier à cela, de nombreux précurseurs de ruthénium ne comportant pas de phosphine ($[RuCl_2(CH_3CN)_4]$, $[RuCl_2(p\text{-cymène})]_2$, $[RuCl_2(COD)]_n$, $[RuCl_2(nbd)]_n$) ont été testés avec des résultats nuls ou décevants. En utilisant un autre précurseur solvaté : le $[RuCl_2(DMSO)_4]$, une réaction lente mais propre a lieu. Après quelques heures de chauffage, un produit caractérisé par deux doublets ($^3J_{trans} = 23,4$ Hz) à 42,7 et 57,5 ppm en RMN du phosphore est formé. Le spectre proton révélant la formation de deux doublets à 4,40 ppm ($^3J_{PH} = 15,1$ Hz) et 4,82 ppm ($^2J_{PH} = 15,1$ Hz), ainsi que la présence d'une molécule de DMSO coordonné en *trans* de la pyridine, sûrement par l'atome d'oxygène. Après quelques heures de chauffage supplémentaires, un second produit est formé. Celui-ci présente des résonances à 42,6 et 51,9 ppm ($^3J_{trans} = 19,1$ Hz) indiquant une structure proche du produit précédent. Le spectre proton révèle alors la formation de deux massifs de protons benzyliques diastéréotopiques (4,17 et 4,62 ppm ($^2J_{HH} = 16,1$ Hz) ; 4,73 et 5,32 ppm ($^2J_{PH} = 16,5$ Hz)) indiquant une perte de symétrie de l'espèce formée et donc une isomérisation conduisant à un arrangement *cis* des atomes de chlores (Schéma 196). Après 1 jour de chauffage, la réaction semble s'équilibrer à 60 % de produit *trans* et 40 % de produit *cis*.

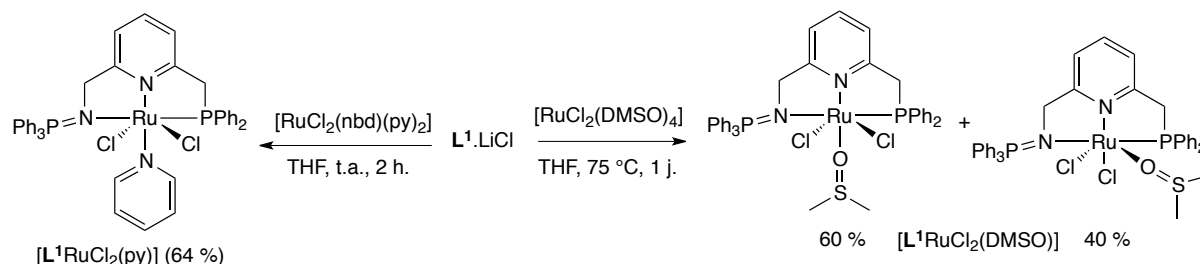


Schéma 196 - Formation de complexes de ruthénium solvatés

Malgré une réaction peu univoque et non quantitative, l'usage du précurseur $[\text{RuCl}_2(\text{nbd})]_n$ (nbd = norbornadiène) en présence de pyridine conduit à la formation, entre autres, de deux doublets à 35,0 et 60,4 ppm ($^3J_{\text{trans}} = 20,9$ Hz). Raisonant qu'un précurseur monomérique pourrait permettre d'obtenir ce produit plus proprement, la synthèse du complexe $[\text{RuCl}_2(\text{nbd})(\text{py})_2]$ a été entreprise suivant la méthode de S. H. Bergens.⁴⁴ L'addition d'une solution de L^1LiCl à ce complexe conduit à la formation rapide à température ambiante du complexe observé précédemment. Ce composé tend à cristalliser facilement dans le THF et est isolé avec un rendement de 64 % par recristallisation. L'analyse des monocristaux par diffraction des rayons X met en évidence un complexe de formulation $[\text{L}^1\text{RuCl}_2(\text{py})]$ dont la structure à l'état solide est présentée à la Figure 79.

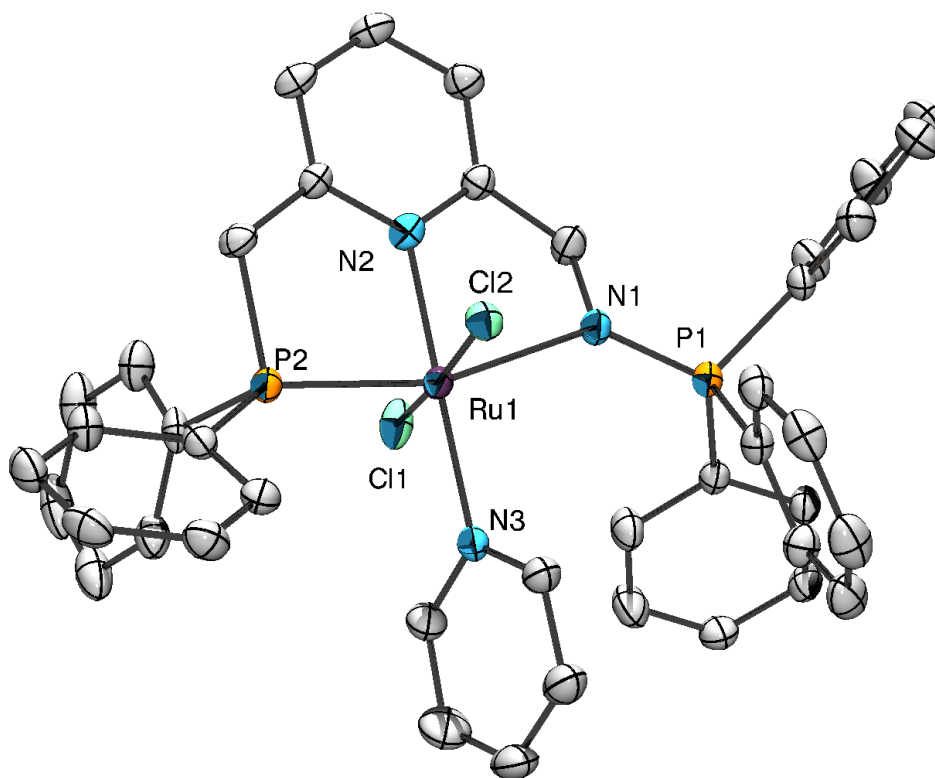


Figure 79 - ORTEP de $[\text{L}^1\text{RuCl}_2(\text{py})]$ – Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : N1-P1 1,602(3), N1-Ru1 2,215(1), N2-Ru1 2,029(3), N3-Ru1 2,117(3), Cl1-Ru1 2,412(1), Cl2-Ru1 2,4315(8) ; N1-Ru1-P2 161,53(8), N2-Ru1-N3 178,7(1), Cl1-Ru1-Cl2 175,12(3), N1-Ru1-N2 78,3(1), P2-Ru1-N2 83,3(1), N3-Ru1-N1 100,9(1), N3-Ru1-P2 97,58(8), N2-Ru1-Cl1 86,50(8), N1-Ru1-Cl1 87,63(8), P2-Ru1-Cl1 90,73(3), N3-Ru1-Cl1 92,46(8), N1-Ru1-Cl2 90,42(8), N2-Ru1-Cl2 88,72(8), P2-Ru1-Cl2 87,70(3), N3-Ru1-Cl2 92,30(3).

Comme suggéré par la symétrie C_s , mise en évidence par la RMN ^1H , la pyridine ancillaire vient se positionner en *trans* de la pyridine du ligand de manière quasi perpendiculaire à cette dernière ($77,2^\circ$) afin de minimiser la gêne stérique avec les substituants de la phosphine et de l'iminophosphorane. La géométrie autour du ruthénium reste un octaèdre déformé par la formation des

deux métallacycles à cinq chaînons (N1-Ru1-N2 78,3(1)°, P2-Ru1-N2 83,3(1)°) mais l'ensemble des autres paramètres tendent à s'approcher de l'angle droit et mettent donc en évidence un fort relâchement de la contrainte stérique par rapport à $[\mathbf{L}^1\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)]$. Ceci est souligné par le positionnement de la liaison iminophosphorane qui se trouve dans ce cas, quasiment incluse dans le plan de coordination *mériodional* (écart de 0,02 Å de P1 par rapport au plan moyen N1, N2, P2, N3). Malgré cela, les longueurs de coordination sont très proches de celles observées dans la structure de $[\mathbf{L}^1\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)]$.

La synthèse de ces deux complexes possédant une molécule de solvant coordonné potentiellement plus labile qu'une triphénylphosphine est intéressante pour l'étude de la réactivité de ces complexes vis-à-vis de divers substrats. Pour autant ces deux synthèses présentent le désavantage de nécessiter un chauffage prolongé et de fournir un mélange d'isomères pour $[\mathbf{L}^1\text{RuCl}_2(\text{DMSO})]$. Pour le complexe $[\mathbf{L}^1\text{RuCl}_2(\text{py})]$ c'est la préparation du précurseur, très gourmande en solvant, qui limite l'échelle de la réaction.

b. Complexes du ligand \mathbf{L}^2

Le ligand \mathbf{L}^2 , dont la fonction iminophosphorane est substituée par des groupements cyclohexyles présente un encombrement supérieur par rapport à \mathbf{L}^1 laissant espérer le départ de la dernière triphénylphosphine lors de sa coordination avec le précurseur $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, à l'image des différences observées entre les ligands $^{\text{Ph}}\text{PNP}$ et $^{\text{tBu}}\text{PNP}$ au Schéma 195.

La réaction conduite dans le benzène conduit rapidement à la formation d'une solution rouge orange. Une analyse RMN ^{31}P *in-situ* révèle alors un doublet à 34.1 ppm ($^2J_{\text{cis}} = 33.1$ Hz) et un multiplet à 53.4 ppm qui semble être la superposition de plusieurs signaux, ainsi que la présence de triphénylphosphine libre.

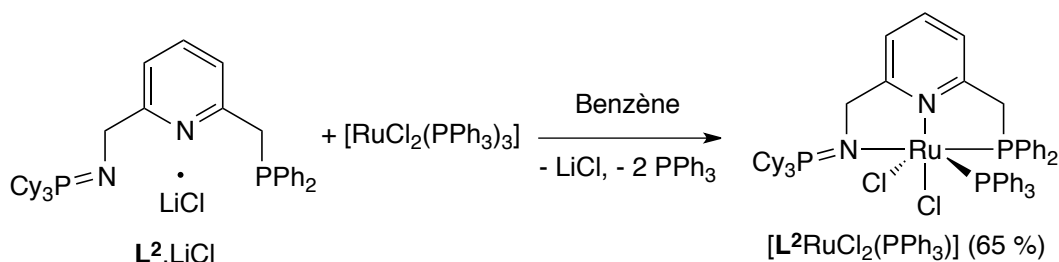


Schéma 197 - Formation d'un complexe cis-chlorures

À l'image de $[\mathbf{L}^1\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)]$ le spectre proton du composé est très peu résolu à température ambiante, un refroidissement à -40°C permet tout de même de mettre en évidence 4 signaux mal résolu entre 6.5 ppm et 4.3 ppm. Les corrélations COSY ^1H - ^1H et ^1H - ^{31}P permettent de confirmer que ces protons sont couplés entre eux deux à deux ainsi qu'à un des atomes de phosphore. Ce sont donc bien les protons benzyliques présentant encore une diastéréotopie, indiquant donc une perte de symétrie planaire dans le complexe formé.

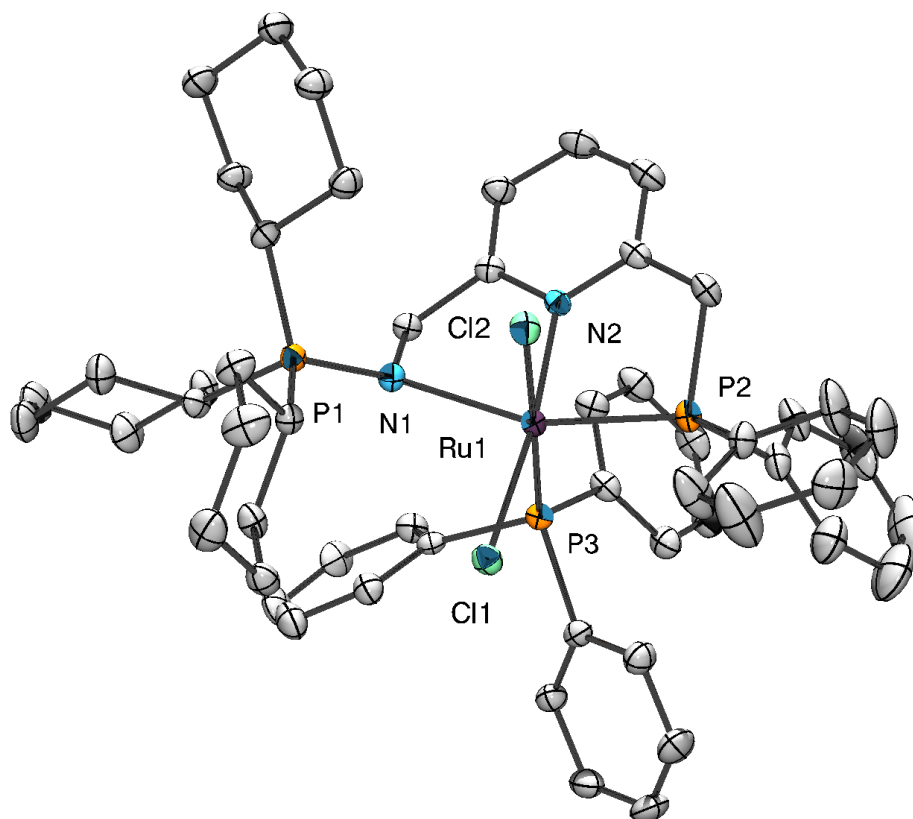


Figure 80 - ORTEP de $[L^2RuCl_2(PPh_3)]$ – Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : N1-P1 1,609(3), N1-Ru1 2,245(3), P2-Ru1 2,2603(8), N2-Ru1 2,045(2), P3-Ru1 2,2817(8), Cl1-Ru1 2,4354(8), Cl2-Ru1 2,4730(1) ; N1-Ru1-P2 159,61(7), N2-Ru1-Cl1 171,88(7), P3-Ru1-Cl2 174,58(3), N1-Ru1-N2 77,9(1), P2-Ru1-N2 82,65(7), Cl1-Ru1-N1 96,42(7), Cl1-Ru1-P2 83,17(3), N2-Ru1-P3 99,06(8), N1-Ru1-P3 91,93(7), P2-Ru1-P3 97,25(3), Cl1-Ru1-P3 86,87(3), N1-Ru1-Cl2 89,40(6), N2-Ru1-Cl2 86,36(7), P2-Ru1-Cl2 83,17(3), Cl1-Ru1-Cl2 87,76(3).

La dissymétrie observée en solution est confirmée par l'obtention de la structure cristallographique du complexe, la triphénylphosphine ancillaire venant se positionner dans ce cas en position apicale (P3-Ru1 2,2817(8) Å et P3-Ru1-N2 99,06(8)°). Les atomes de chlores se trouvent en *cis* l'un de l'autre (Cl1-Ru1-Cl2 87,76(3)°) et s'avèrent soumis à des influences *trans* différentes : l'atome Cl2 opposé au ligand PPh₃ plus donneur voit sa distance au ruthénium allongée de 0,4 Å par rapport à Cl1, situé en *trans* de la pyridine. Comme dans le complexe $[L^1RuCl_2(PPh_3)]$, la géométrie octaédrique est mise à mal par la pression stérique exercée par le ligand PPh₃, induisant aussi une forte déviation (P1-N1-Ru1 138,1(2)°) de la liaison iminophosphorane par rapport au plan moyen de coordination (N1, N2, P2, Cl1), l'atome de phosphore P1 se trouvant écarté de 0,94 Å de ce dernier.

L'isomérisation des chlores dans $[L^1RuCl_2(PPh_3)]$ vers un complexe *cis* bis-chlorures rappelle l'exemple du groupe de A. Danopoulos présenté au Schéma 195.⁴¹ Le ligand bis-NHC utilisé dans cette étude fournit un encombrement suffisant pour éviter la coordination de la triphénylphosphine dans le plan du ligand mais sa flexibilité lui permet de s'adapter et d'accommoder le ligand PPh₃ en position apicale. L^1 et L^2 réagissent de la même manière et s'adaptent par une torsion de la liaison iminophosphorane. La synthèse de l'équivalent P'Bu₂ des ligands L^1 et L^2 devrait permettre d'induire le départ de la triphénylphosphine.

2. Réactivité des complexes

a. Déaromatisation

À l'image des complexes de palladium de L^1 , la déaromatisation des complexes de ruthénium précédemment synthétisés a été entreprise. L'ajout d'un équivalent de KHMDS à une solution rouge de $[L^1RuCl_2(PPh_3)]$ dans le THF ou le benzène à température ambiante conduit en quelques secondes à une coloration rouge/violette foncée (Schéma 198).

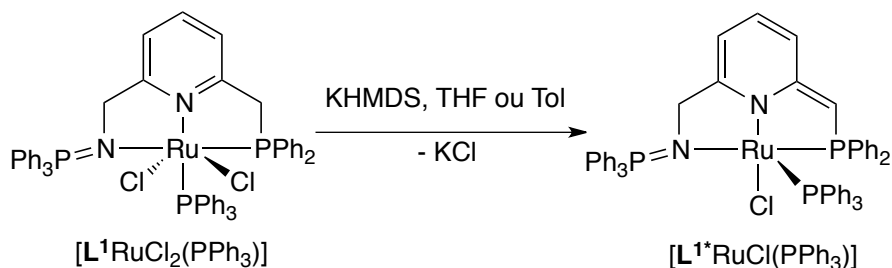


Schéma 198 - Déaromatisation du complexe $[L^1RuCl_2(PPh_3)]$

Le spectre $^{31}P\{^1H\}$ met encore en évidence trois nouveaux signaux à 34,9 (d, $^3J_{trans} = 19,5$ Hz, $N=PPh_3$), 51,8 (dd, $^3J_{trans} = 19,5$ Hz, $^2J_{cis} = 56,3$ Hz, PPh_2) et 83,5 (d, $^2J_{cis} = 56,3$ Hz, PPh_3). Les déplacements chimiques de la phosphine et de l'iminophosphorane sont légèrement affectés par la déaromatisation (54,3 et 44,7 ppm respectivement dans $[L^1RuCl_2(PPh_3)]$), c'est surtout le déplacement chimique du ligand triphénylphosphine (déblindage de plus de 40 ppm) et sa constante de couplage au groupement phosphine ($^2J_{cis} = 56,3$ Hz contre 34,1 Hz dans $[L^1RuCl_2(PPh_3)]$) qui sont fortement modifiés lors du processus. Un tel changement pourrait être symptomatique d'un positionnement en position apicale comme représenté au Schéma 198.

Le spectre proton confirme la déaromatisation de la pyridine par le blindage des signaux à 6,35 (ddd, $^3J_{HH} = 8,7$ et 6,4 Hz ; $^5J_{PH} = 1,9$ Hz) ; 6,09 (d, $^3J_{HH} = 8,7$ Hz) et 5,23 (d, $^3J_{HH} = 6,4$ Hz) ppm. La région benzylique met en évidence un massif très complexe intégrant pour deux protons ainsi qu'un doublet ($^2J_{PH} = 3,5$ Hz) intégrant pour un proton (Figure 81). Ces signaux sont attribués, respectivement, au bras iminophosphorane et au bras phosphine déprotoné. La complexité du signal attribuée aux protons benzyliques de l'iminophosphorane suggère une perte de symétrie planaire de l'espèce formée comme escomptée. Afin de confirmer ceci, la résolution du système ABX a été entreprise fournissant deux solutions mathématiquement équivalentes. Les simulations et les constantes de couplages associées sont représentées à la Figure 81.

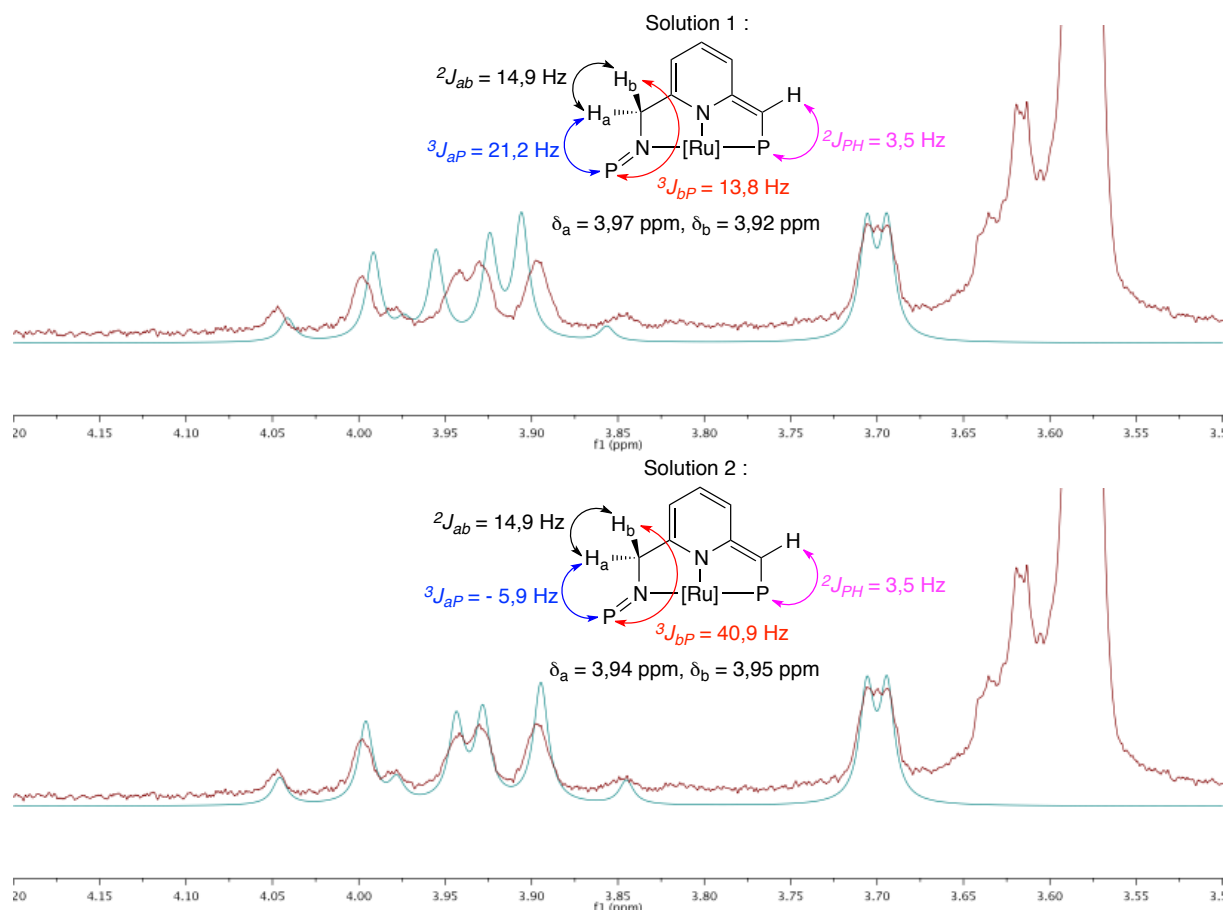


Figure 81 – Spectre (rouge) et simulations (turquoise) du système ABX de $[L^{1*}RuCl(PPh_3)]$ ($THF-d^8$)

Les simulations mettent clairement en évidence que c'est la solution possédant une constante de couplage négative qui est représentative de l'espèce $[L^{1*}RuCl(PPh_3)]$. Notamment les deux constantes de couplage au phosphore de chacun des protons diastéréotopiques sont très différentes (40,9 Hz contre - 5,9 Hz) laissant présumer une forte torsion de la fonction iminophosphorane et donc un positionnement de la triphénylphosphine en position apicale comme représentée au Schéma 198.

Le complexe $[L^{1*}RuCl(PPh_3)]$ est stable pour plusieurs heures en solution mais tend à se dégrader ensuite, empêchant l'obtention de monocristaux.

La même réaction a été entreprise avec le complexe $[L^2RuCl_2(PPh_3)]$ indépendamment, dans le THF avec un excès de KH, ou dans le toluène avec un équivalent de KHMDS (Schéma 199). Dans les deux cas, la solution prend une teinte rouge foncée presque noire et fournit les mêmes signaux en RMN du phosphore, la seule différence étant dans le temps de réaction (72 h pour le KH et quelques minutes pour le KHMDS).

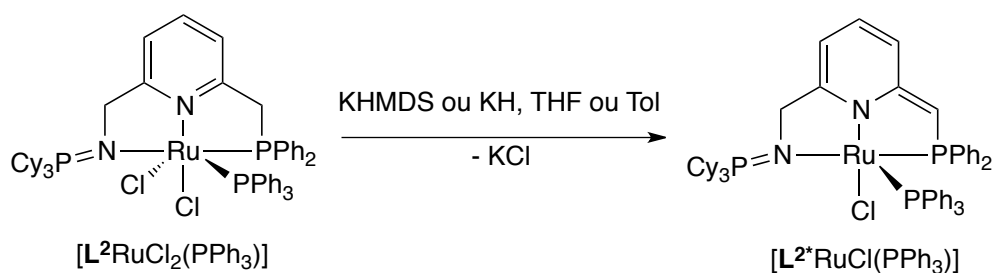


Schéma 199 - Déaromatization du complexe $[L^2RuCl_2(PPh_3)]$

Le spectre phosphore du composé $[L^{2*}RuCl(PPh_3)]$ montre un motif proche de celui observé dans $[L^{1*}RuCl(PPh_3)]$: le ligand PPh_3 forme un doublet à 79,3 ppm ($^2J_{cis} = 52,2$ Hz), le bras phosphine un doublet de doublet à 47,0 ppm ($^2J_{cis} = 52,2$ Hz et $^3J_{trans} = 21,4$ Hz) et le bras iminophosphorane un doublet à 53,8 ppm ($^3J_{trans} = 21,4$ Hz). Mis à part le déplacement chimique de l'iminophosphorane qui est modifié par le changement des substituants, l'ensemble des paramètres spectroscopiques (constantes de couplage et déplacements chimiques) est très proche de ceux observés dans $[L^{1*}RuCl(PPh_3)]$, suggérant des structures proches. En effet la RMN du proton révèle la déaromatisation de la pyridine et la présence de trois signaux intégrant respectivement pour un proton : le premier à 4,35 ($^2J_{PH} = 3,0$ Hz) est caractéristique du bras phosphine déprotoné, les deux autres forment un système AMX (δ_a 4,20 ppm, δ_b 3,78 ppm, $^2J_{ab} = 15,5$ Hz, $^3J_{aP} = 21,7$ Hz, $^3J_{bP} = 19,3$ Hz) caractéristique du bras iminophosphorane.

Dans ce cas, des monocristaux ont pu être obtenus, la structure cristallographique résultante est présentée à la Figure 82. Elle révèle l'arrangement supposé : le ligand ancillaire PPh_3 se situe en position apicale en *trans* d'un site vacant formant au total une géométrie octaédrique tronquée autour de l'atome de ruthénium.

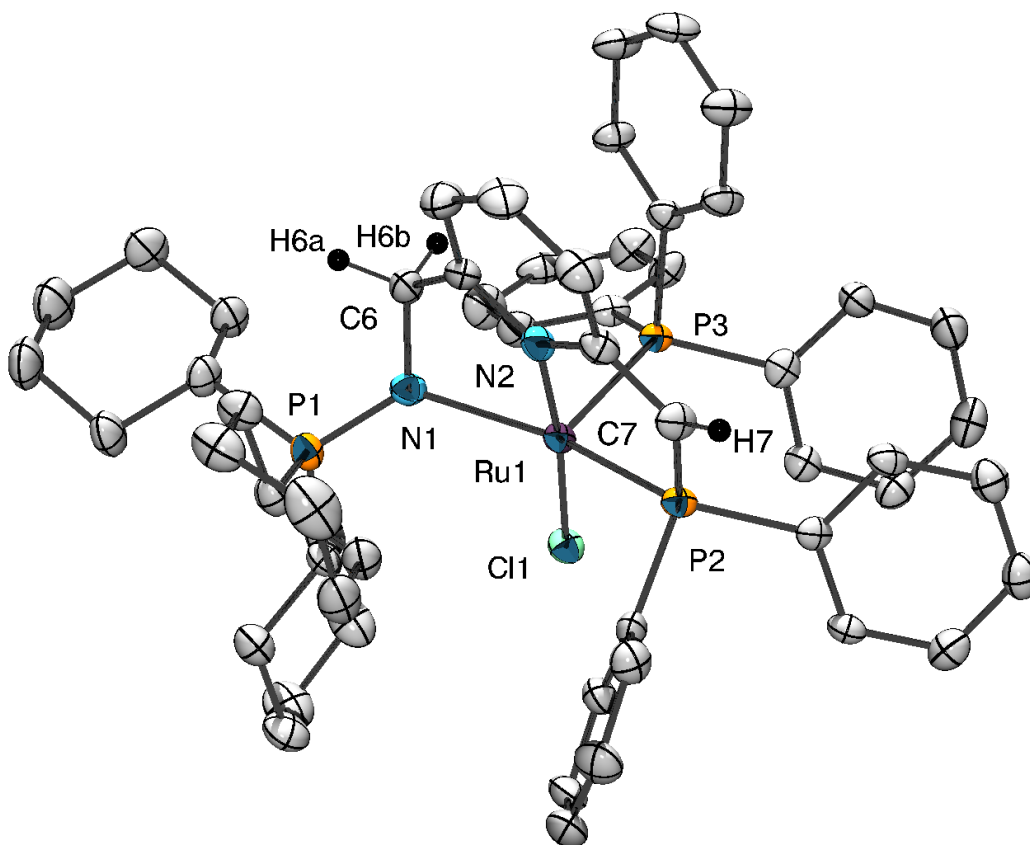


Figure 82 - ORTEP de $[L^{2*}RuCl(PPh_3)]$ – Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : N1-P1 1,614(4), N1-Ru1 2,181(3), P2-Ru1 2,260(1), N2-Ru1 2,034(3), P3-Ru1 2,200(1), Cl1-Ru1 2,421(1), N2-Cl1 1,360(5), C1-C2 1,361(6), C2-C3 1,407(7), C3-C4 1,357(7), C4-C5 1,424(6), C5-N2 1,392(5), C5-C7 1,383(6), P2-C7 1,747(4), C7-H7 0,92(5) ; N1-Ru1-P2 149,9(1), N2-Ru1-Cl1 174,3(1), N1-Ru1-N2 78,6(1), P2-Ru1-N2 81,6(1), Cl1-Ru1-N1 96,1(1), Cl1-Ru1-P2 102,32(4), N2-Ru1-P3 94,6(1), N1-Ru1-P3 94,6(1), P2-Ru1-P3 96,47(4), Cl1-Ru1-P3 89,04(4).

Contrairement aux complexes déaromatisés de palladium(II), la sphère de coordination du complexe est affectée lors de la déaromatisation, en partie à cause du départ d'un ligand chlorure. En

particulier, la liaison de l'iminophosphorane au ruthénium est raccourcie de 0,06 Å, la triphénylphosphine désormais en *trans* d'un site vacant voit sa distance au ruthénium diminuer de 0,08 Å. Les longueurs de liaison de la pyridine confirment la déaromatisation comme observé par RMN ^1H . La déprotonation benzylique est aussi confirmée par la localisation d'un unique proton à proximité de C7 (C7-H7 0,92 Å). L'orientation de la liaison iminophosphorane est encore largement déviée par rapport au plan de coordination avec un écart de 1,57 Å de phosphore P1 à ce plan (Ru1-N1-P1 128,7(2)°).

b. Réaction avec le monoxyde de carbone

Afin d'évaluer la stabilité du complexe $[\text{L}^1\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)]$ vis-à-vis du monoxyde de carbone, celui-ci a été mis en présence d'une atmosphère de CO (Schéma 200).

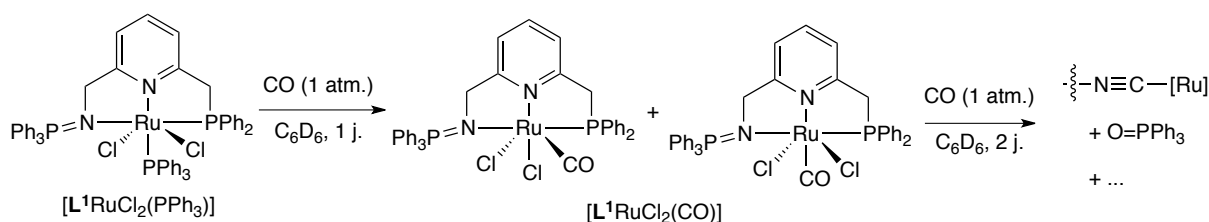


Schéma 200 - Réactivité vis-à-vis du monoxyde de carbone

Après quelques heures, la RMN du phosphore montre la présence de PPh_3 libre et la formation de deux nouveaux produits caractérisés par deux doublets (64,8 et 38,4 ppm ($^3J_{\text{trans}} = 9,8 \text{ Hz}$) ; 50,6 et 36,7 ppm ($^3J_{\text{trans}} = 12,6 \text{ Hz}$)). Ces deux produits semblent être les deux isomères formés lors de la substitution du ligand PPh_3 par le monoxyde de carbone (Schéma 200). Après 24 heures de réaction, la conversion est totale, mais le spectre ^{31}P révèle alors des produits non identifiés et la formation d'oxyde de triphénylphosphine. Il semble donc que les complexes carbonyles formés se dégradent lentement par une réaction d'aza-Wittig avec le monoxyde de carbone pour former un isonitrile coordonné et de l'oxyde de phosphine. Ce type de réactivité a notamment été utilisé par S.-T. Liu pour former des ligands NHC à partir de métaux carbonyles et de ligands iminophosphoranes.⁴⁵⁻⁴⁷

c. Cationisation

Afin d'évaluer la possibilité de libérer un site de coordination sur le complexe $[\text{L}^1\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)]$, celui-ci a été traité par un équivalent d'hexafluorophosphate d'argent dans le toluène (Schéma 201). La solution fonce durant le processus et, après filtration du sel d'argent, le milieu réactionnel est analysé par RMN du phosphore. Le spectre révéla quatre signaux : un heptuplet ($^1J_{\text{PF}} = 710 \text{ Hz}$) à -141,7 ppm est caractéristique de l'anion non-coordinant PF_6^- ; un doublet ($^3J_{\text{trans}} = 21,5 \text{ Hz}$) à 47,0 ppm est attribué à la fonction iminophosphorane ; un doublet ($^2J_{\text{cis}} = 51,0 \text{ Hz}$) à 85,9 ppm est identifié comme le groupement PPh_3 ; enfin un doublet de doublet est présent à 63,7 ppm. Les constantes de couplage et les déplacements chimiques mettent en évidence une structure $[\text{L}^1\text{RuCl}(\text{PPh}_3)](\text{PF}_6)$ possédant la triphénylphosphine en position apicale.

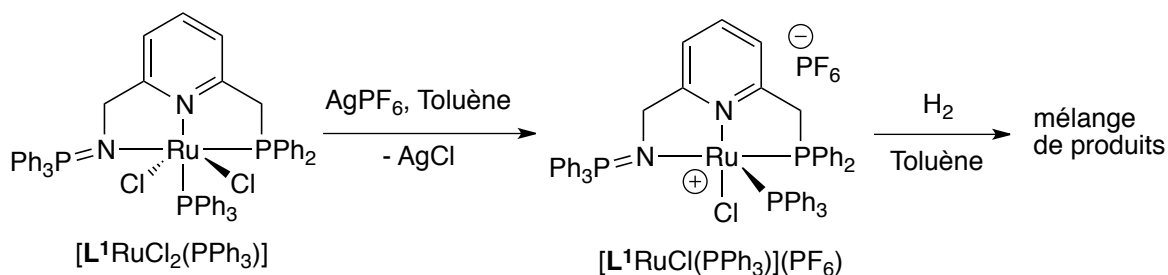


Schéma 201 - Formation d'un complexe cationique

Afin d'évaluer la capacité du complexe à fixer le dihydrogène ou à former un hydruure, le complexe $[\text{L}^1\text{RuCl}(\text{PPh}_3)](\text{PF}_6)$ a été soumis à une atmosphère d'hydrogène, conduisant après plusieurs heures à un mélange de produit, mettant néanmoins en évidence un triplet ($^2J_{\text{PH}} = 37,5 \text{ Hz}$) à $-8,83 \text{ ppm}$ par RMN ^1H . Ce triplet se simplifie en singulet lors du découplage du phosphore et laisse donc supposer que ce signal est celui d'un complexe dihydrogène. Malheureusement le mélange est trop complexe pour être analysé plus précisément.

d. Formation d'hydruure

La plupart des systèmes catalytiques mettant en jeu une coopération métal-ligand nécessitent la présence d'un hydruure qui permet d'interagir avec les substrats et la position benzylique déprotonable. Les complexes de ruthénium du ligand L^1 ont donc fait l'objet de plusieurs tentatives de substitution d'un ligand chlorure par un ligand hydruure (Schéma 202).

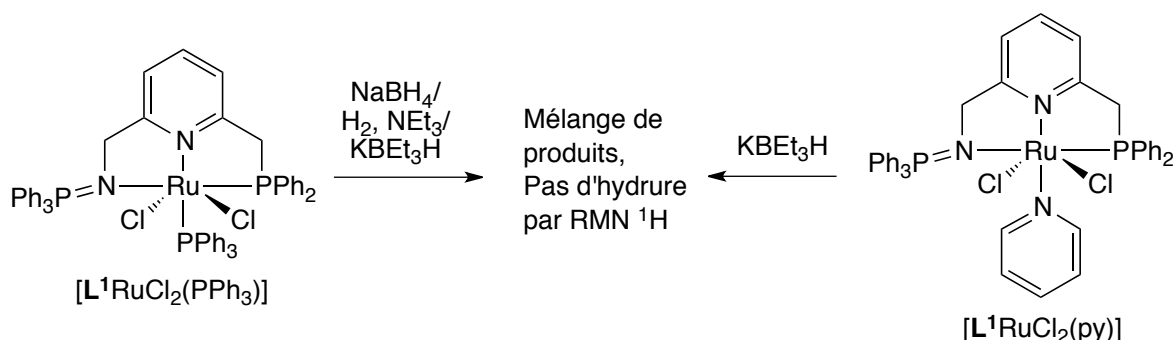


Schéma 202 - Tentatives d'introduction d'un hydruure

L'usage de borohydrures comme NaBH_4 ou KBEt_3H conduit à la formation lente d'un mélange de produits ; notamment la RMN du proton ne met pas en évidence d'hydruure. Dans le cas de l'usage du dihydrogène en présence d'une base (NEt_3) un mélange de produits est encore formé. Pour autant des cristaux identifiés comme HNEt_3Cl ont pu être obtenus dans ce dernier cas et laissent penser à la formation intermédiaire d'un complexe hydruure.

3. Réactivité d'un complexe hydruure de L^1

Les méthodes permettant d'introduire un hydruure n'ayant pas fonctionné, son introduction a été envisagée via le précurseur métallique. Un grand nombre d'équipes utilisent le précurseur $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ mais celui-ci conduit lors de sa réaction avec le ligand L^1 à la formation d'oxyde

de phosphine, à l'image de la réaction entre le complexe $[\text{L}^1\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)]$ et le monoxyde de carbone. Un précurseur non carbonylé comme $[\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3]$ est donc préférable. En effet, lors de sa réaction avec le ligand L^1 dans le toluène ou le benzène, un nouveau produit est formé après une heure de réaction. Ce dernier est caractérisé en RMN ^{31}P par un doublet de doublet ($^2J_{\text{cis}} = 35,2 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{trans}} = 15,7 \text{ Hz}$) à 71,9 ppm caractéristique du bras phosphine puis deux doublets à 59,3 et 40,8 ppm correspondant respectivement pour le groupe PPh_3 et la fonction iminophosphorane. Le spectre proton de ce produit montre une absence de symétrie (protons benzyliques diastéréotopiques) mais surtout la présence d'un hydruure à -16,56 ppm apparaissant comme un doublet de doublet avec des constantes de couplages de 30,7 et 24,0 Hz. Ce signal est converti en singulet lors du découplage du phosphore. La faible intensité et l'ordre de grandeur similaire des deux constantes permet de conclure qu'il s'agit de constantes de couplage *cis* ($^2J_{\text{PH},\text{cis}}$). Ceci, ainsi que les constantes de couplage phosphore permettent de conclure avec certitude à la formation du complexe $[\text{L}^1\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)]$ suivant l'arrangement présenté au Schéma 203.

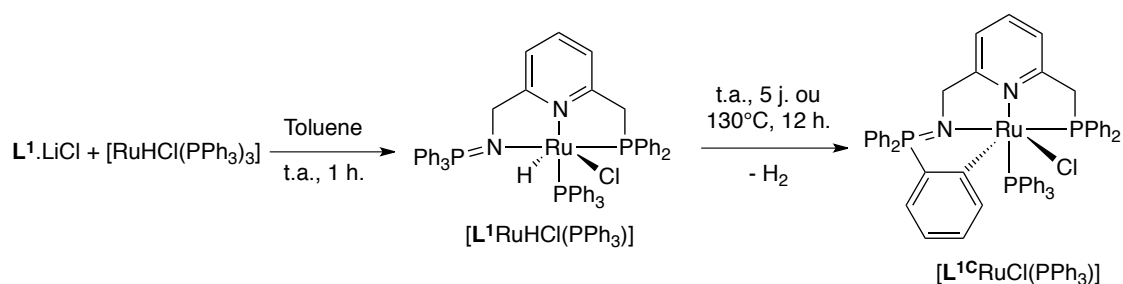


Schéma 203 - Formation d'un complexe hydruure et activation C-H

Après environ une semaine, des cristaux rouges foncés sont formés dans le benzène. La diffraction des rayons X révèle alors le produit présenté à la Figure 83. Celle-ci ne met pas en évidence le complexe hydruure $[\text{L}^1\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)]$ mais une espèce cyclométallée $[\text{L}^1\text{C}^i\text{RuCl}(\text{PPh}_3)]$ (Schéma 203) ayant formellement perdu une molécule de dihydrogène par rapport à $[\text{L}^1\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)]$.

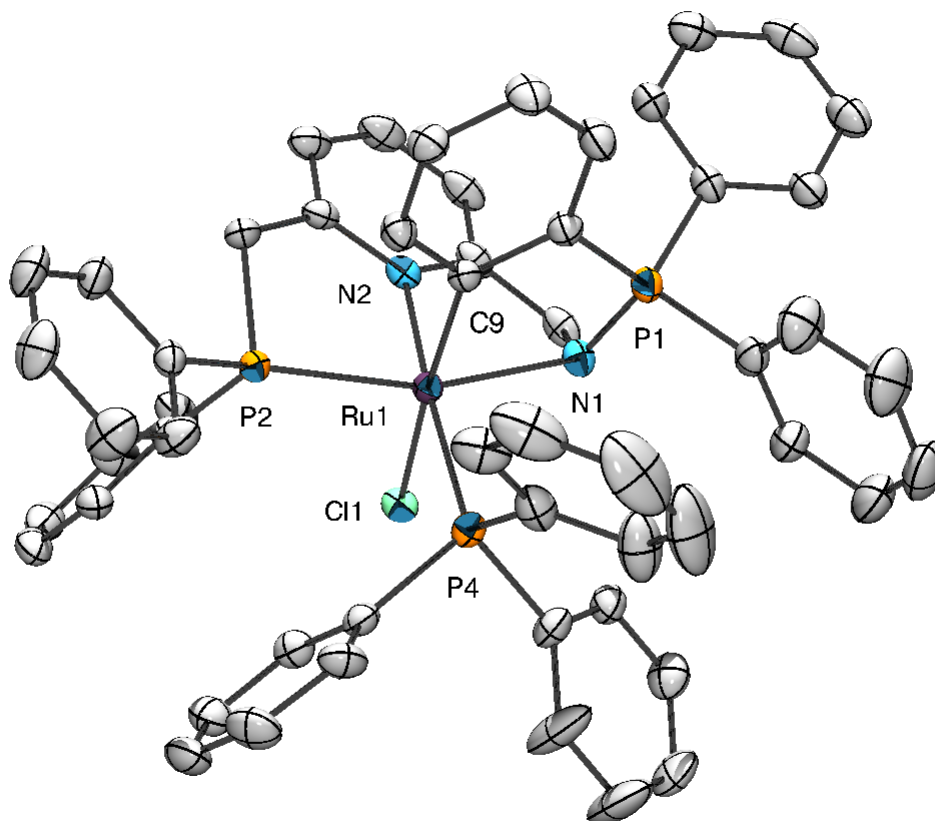


Figure 83 - ORTEP de $[L^1RuCl(PPh_3)]$ – Une molécule et demi de benzène ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : N1-P1 1,612(2), N1-Ru1 2,193(2), P2-Ru1 2,2821(8), N2-Ru1 2,094(2), P4-Ru1 2,3087(8), Cl1-Ru1 2,5412(7), C9-Ru1 2,072(3) ; N1-Ru1-P2 157,49(7), N2-Ru1-P4 173,08(7), C9-Ru1-Cl1 172,69(8), N1-Ru1-N2 76,6(1), P2-Ru1-N2 80,94(7), P2-Ru1-P4 104,23(3), N1-Ru1-P4 98,26(7), Cl1-Ru1-N1 88,08(7), Cl1-Ru1-P2 91,65(3), Cl1-Ru1-N2 86,35(7), Cl1-Ru1-P4 88,88(3), C9-Ru1-N2 88,9(1), C9-Ru1-N1 85,4(1), C9-Ru1-P4 95,34(8), C9-Ru1-P2 80,94(7).

La structure à l'état solide met en évidence la formation d'une liaison carbone-métal (C9-Ru1 2,072(3) Å), le chlore en *trans* de cette liaison subit alors une forte influence *trans* et voit sa distance au ruthénium augmenter de plus de 0,12 Å par rapport à $[L^1RuCl_2(PPh_3)]$ (Cl1-Ru1 2,5412(7) vs. 2,4168(7) Å). Même si la géométrie reste globalement octaédrique, la formation de la liaison organométallique conduit à des angles déviants de 90°. L'*ortho*-métallation de l'imino-phosphorane conduit à une déformation très importante de la liaison (Ru1-N1-P1 111,4(1)°), le phosphore P1 se trouvant à 1,54 Å du plan moyen de coordination (N1, N2, P2, P3). Ce dernier plan se trouvant quasi-perpendiculaire (89,4 °) avec celui engendré par les atomes (N1, P1, C9, Cl1).

Afin d'expliquer la formation de ce produit, la réaction entre $L^1.LiCl$ et $[RuHCl(PPh_3)_3]$ a été suivie sur plusieurs jours, la RMN du phosphore met alors en évidence qu'un nouveau produit se forme progressivement. Celui-ci est caractérisé par deux doublets ($^2J_{cis} = 31,0$ Hz) à 53,3 et 48,4 ppm ainsi qu'un singulet à 48,2 ppm. L'analyse des spectres de corrélation $^{31}P-^1H$ et $^{13}C-^1H$ permet de conclure sans ambiguïté que le singulet à 48,2 ppm est causé par le groupement iminophosphorane : l'extrême torsion de la liaison iminophosphorane observée à l'état solide tend donc à éteindre la constante $^3J_{trans}$ observée jusqu'à présent. La cyclométallation a aussi des effets importants sur le spectre proton : comme attendu, celui-ci révèle une structure dissymétrique. Les protons benzyliques de la phosphine forment un système AMX (δ_c 4,18 ppm, δ_d 3,68 ppm, $^2J_{cd} = 15,3$ Hz, $^2J_{cP} = 8,0$ Hz, $^2J_{dP} = 11,6$ Hz) comme représenté à la Figure 84.

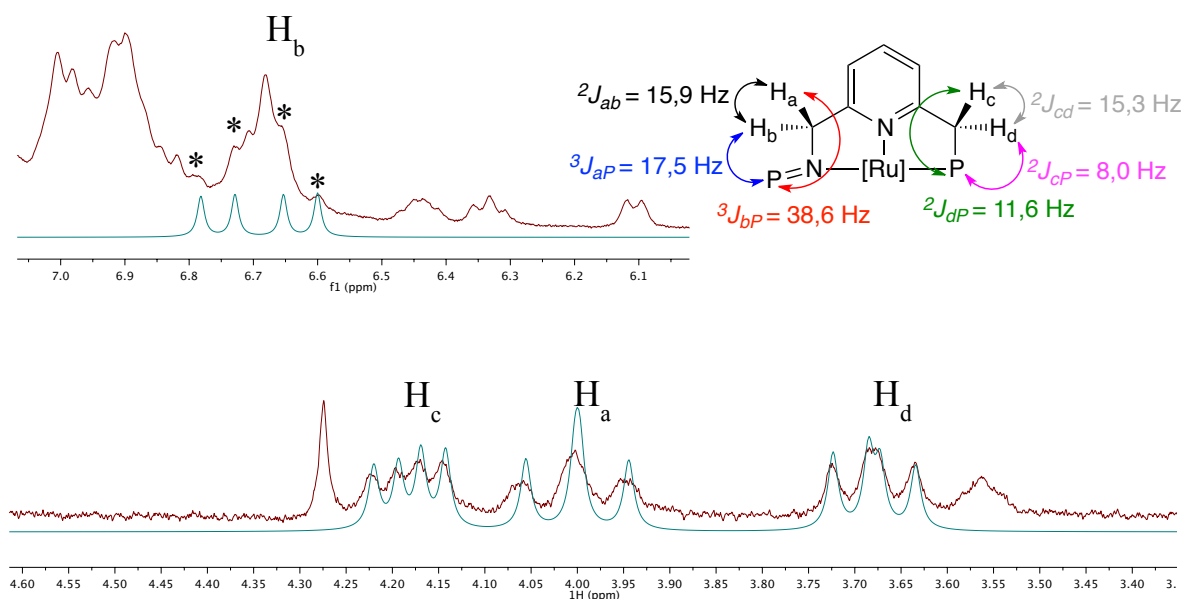


Figure 84 - Spectres (rouge) et simulations (turquoise) des deux systèmes AMX de $[L^1RuCl(PPh_3)]$

La situation est plus compliquée pour les protons benzyliques de l'imino-phosphorane puisque l'un d'eux est facilement localisé à 4,00 ppm ($^2J_{ab} = 15,9$ Hz, $^2J_{ap} = 17,5$ Hz) mais le second n'apparaît pas directement sur le spectre. C'est la corrélation 1H - ^{13}C HSQC qui permet de le localiser à 6,69 ppm (soit près de 2,7 ppm d'écart entre les deux signaux) et d'estimer sa constante de couplage au phosphore ($^3J_{bp}$) à la valeur considérable de 38,6 Hz. Après simulation de ce massif suivant les paramètres fournis par la séquence HSQC, la superposition avec le spectre expérimental permet de remarquer des épaulements (indiqués par des *, Figure 84) qui semblent confirmer les valeurs obtenues par la RMN 2D.

Une analyse minutieuse des spectres ^{13}C et 1H permet d'attribuer l'ensemble des signaux de l'aryle cyclométallé comme représentée au Schéma 204

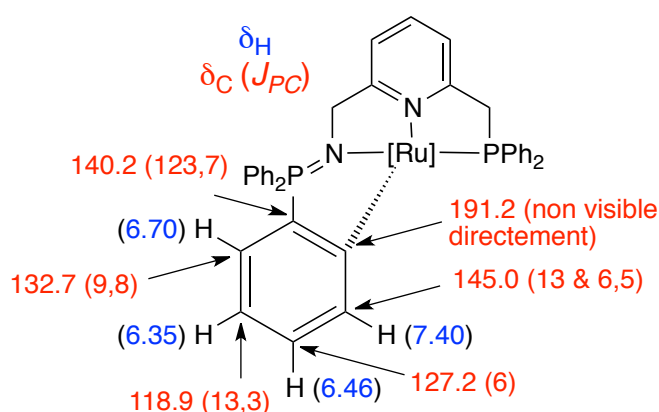


Schéma 204 - Paramètres spectroscopiques du complexe cyclométallé

Un blindage de l'ensemble des signaux des protons est observé, les déplacements chimiques ^{13}C sont quant à eux totalement désymétrisés et éloignés des valeurs généralement observés pour ce ligand. En particulier, le signal du carbone cyclométallé peut être localisé à 191.2 ppm sur le spectre $^{13}C\{^{31}P\}$, un déplacement chimique en accord avec les travaux de E. P. Urriolabeitia sur des

complexes ruthénium-iminophosphorane cyclométallés.⁴⁸ Enfin le spectre ^{13}C montre un très grand nombre de signaux dans la région aromatique témoignant de la rupture de symétrie.

Ce complexe peut aussi être formé par un chauffage au reflux du toluène pour une nuit, en effectuant la réaction directement dans un tube RMN fermé, un signal est observé à 4,50 ppm et permet de caractériser la formation du dihydrogène comme sous-produit de la réaction. Deux mécanismes peuvent être proposés pour une telle réaction : un premier comportant une étape de coopération métal-ligand, le second repose sur une attaque directe de l'hydrure sur un phényle (Schéma 205).

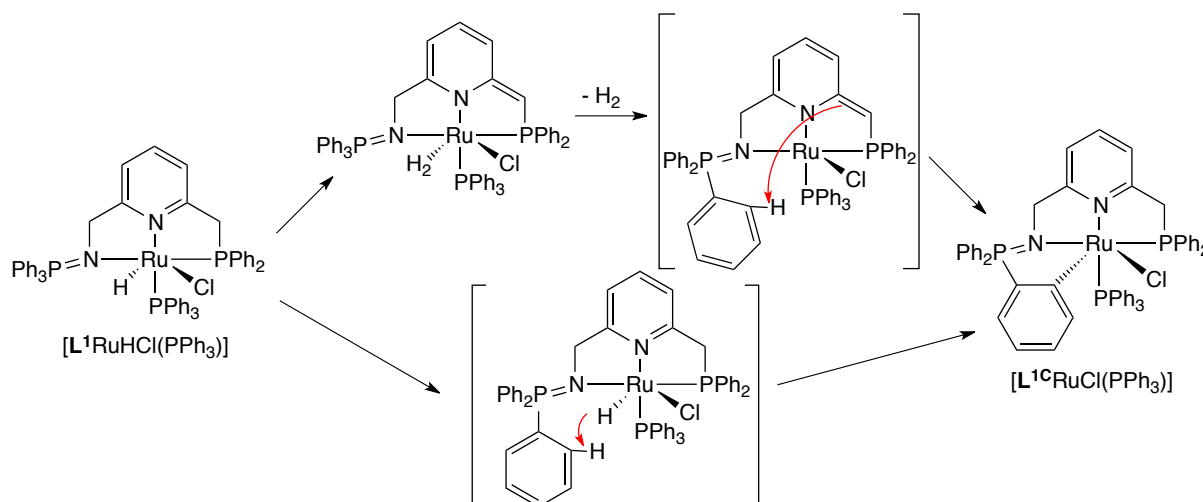


Schéma 205 - Mécanismes possibles pour la cycloméallation

Le mécanisme mettant en jeu une coopération métal-ligand a été étudié par DFT en utilisant la fonctionnelle ω -B97xD, les carbones et les hydrogènes ont été simulés par des bases 3-21G, hormis pour les hydrogènes échangés qui sont simulés par des bases 6-31+G* comme les atomes d'azote, de phosphore et de chlore. Enfin une base Def2-TZVP avec un potentiel de cœur est utilisée pour le ruthénium.

Dans un premier temps, le complexe hydrure intermédiaire a été optimisé à partir de la structure à l'état solide de $[\text{L}^1\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, deux isomères peuvent être optimisés en fonction de l'orientation du groupe iminophosphorane. Notamment, seul l'isomère **I^{iso}** possède une géométrie susceptible de conduire à une coopération métal-ligand et se situe 1,2 kcal.mol⁻¹ au dessus de l'isomère le plus stable **I** (Schéma 206).

Le bras benzylique peut alors interagir avec l'hydrure présent sur le ruthénium pour donner le complexe dihydrogène déaromatisé **III** situé à 27,4 kcal.mol⁻¹ au dessus du complexe hydrure. Pour atteindre cette espèce le passage par un état de transition **TS II** localisé à 38,0 kcal.mol⁻¹ est nécessaire.

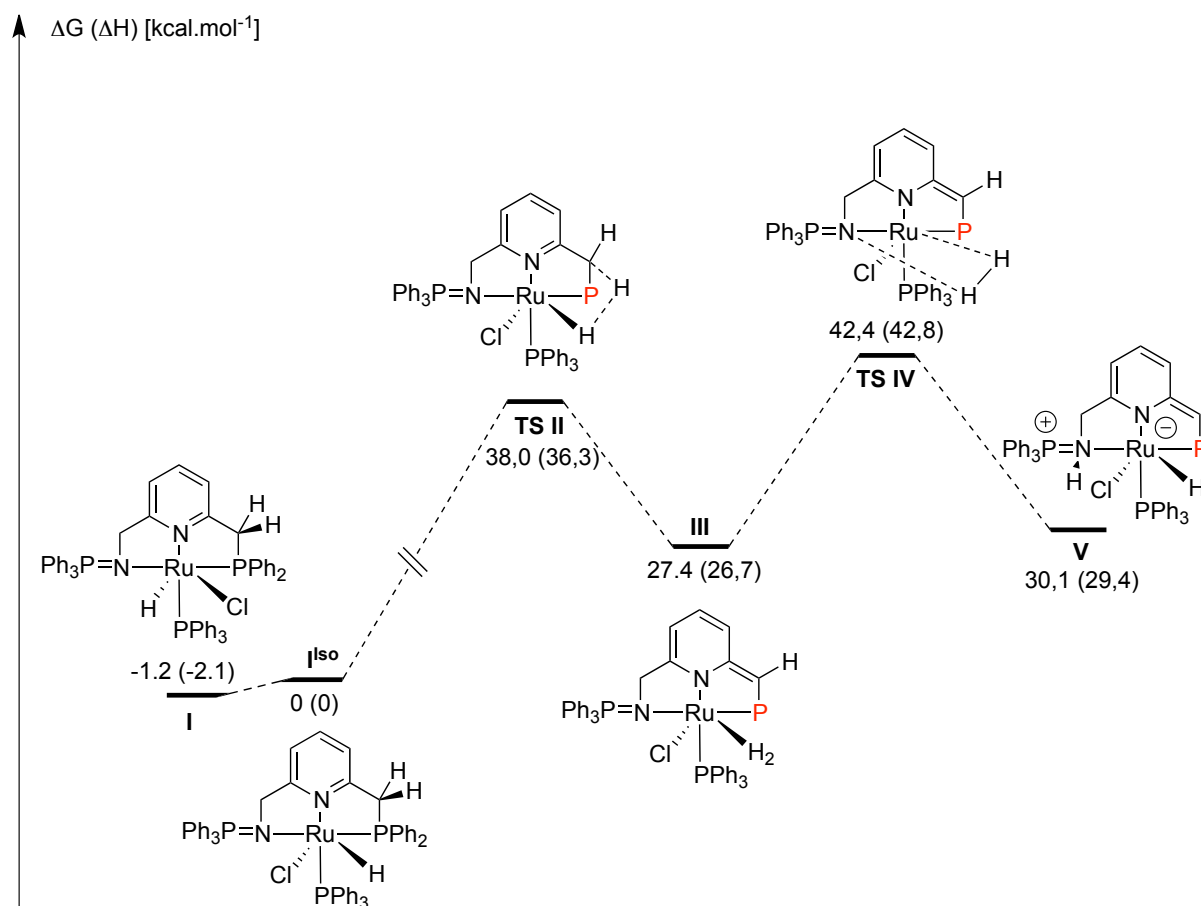


Schéma 206 - Coopération métal-ligand et assistance basique de l'imino-phosphorane

Par la suite, la possibilité pour la fonction iminophosphorane d'apporter une assistance basique a été évaluée. Le complexe **V**, ayant activé hétérolytiquement le dihydrogène entre le ruthénium et l'imino-phosphorane, est quasi iso-énergétique au complexe **III** mais nécessite le passage par un état de transition **TS IV** situé à $42,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ au dessus de **I** mais seulement 15 kcal.mol^{-1} au dessus de **III**. Un tel résultat montre que le complexe dihydrogène hypothétique **III** semble en mesure d'activer l'hydrogène à la fois par un mécanisme de coopération métal ligand par le bras phosphine mais aussi via effet NH par le bras iminophosphorane confirmant l'intérêt que ces ligands mixtes pourraient avoir.

Afin de poursuivre le mécanisme, le dihydrogène doit être libéré conduisant à un complexe lacunaire **VI** très haut en énergie (Schéma 207). Le passage direct par l'état de transition d'activation C-H intramoléculaire (**TS VII**) est donc plus favorable.

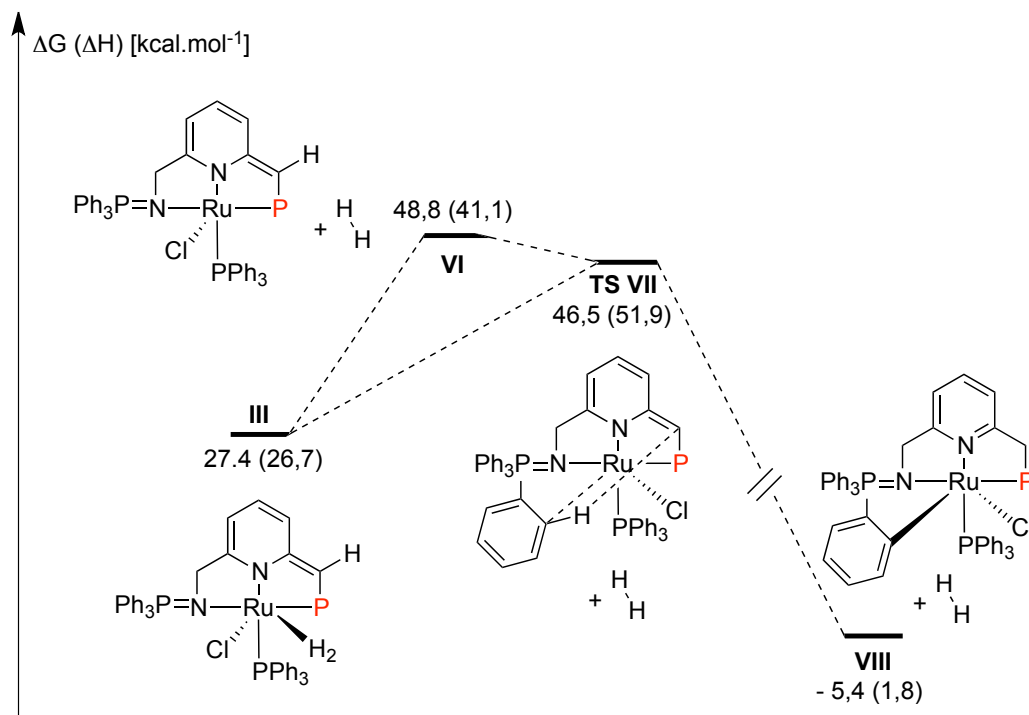


Schéma 207 - Activation C-H intramoléculaire

Le produit cyclométallé **VIII**, obtenu expérimentalement, se situe plus bas en énergie que le complexe hydruire métallique de départ ($-5,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$), rendant la réaction favorable en particulier si le départ d'hydrogène est pris en compte.

Bien qu'un chemin réactionnel impliquant un phénomène de coopération métal-ligand puisse être localisé, les énergies associées semblent extravagantes et ne sont pas en accord avec une réaction ne nécessitant qu'une nuit au reflux du toluène.

Le calcul du second mécanisme proposé, faisant intervenir l'attaque direct de l'hydruire sur l'un des substituants phényles de l'iminophosphorane, a été entreprise mais pour l'heure l'état de transition du processus n'a pas pu être localisé et ne permet donc pas de confirmer l'existence d'un tel chemin réactionnel.

Pour terminer, la réactivité du complexe cyclométallé [$\text{L}^{1\text{C}}\text{RuCl}(\text{PPh}_3)$] et du complexe hydruire intermédiaire [$\text{L}^1\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)$] vis-à-vis de la déprotonation benzylique a été examiné (Schéma 208). Dans les deux cas l'ajout d'un équivalent de KHMDS conduit à la formation du même produit caractérisé par un singulet à 32,2 ppm typique de la fonction iminophosphorane *ortho*-métallée. Le reste du spectre $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ met en évidence deux doublets ($^2J_{\text{cis}} = 57,4 \text{ Hz}$) à 86,6 et 58,9 ppm. Le spectre proton bien que peu résolu montre une déaromatation de la pyridine. L'intensité de la constante de couplage $^2J_{\text{cis}}$ laisse à penser à la formation d'un complexe possédant le fragment triphénylphosphine en *trans* du fragment cyclométallé comme représenté au Schéma 208.

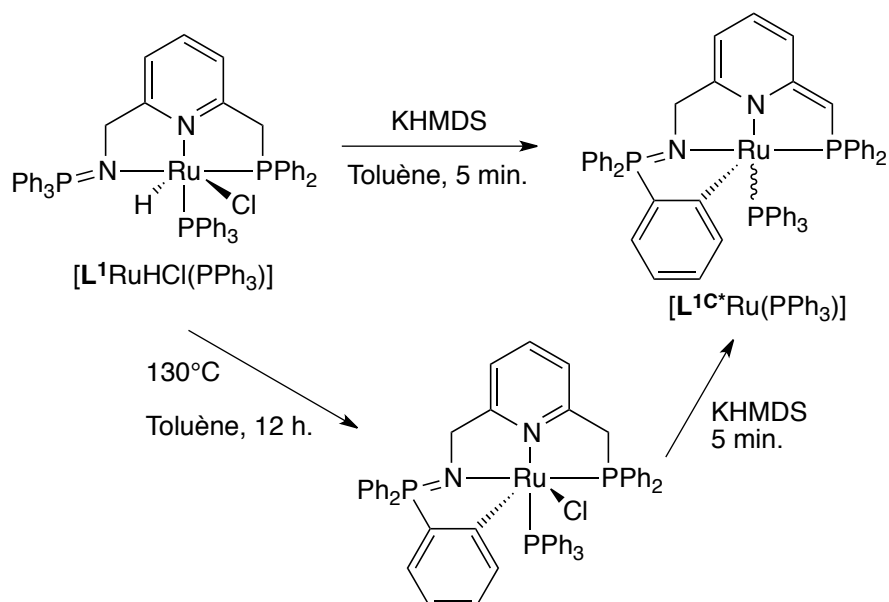


Schéma 208 - Accélération de la cycloméallation par déaromatisation

Si ce résultat ne semble pas étonnant à partir du complexe $[L^{1C}RuCl(PPh_3)]$, il met en évidence que la cycloméallation peut être facilitée par déprotonation benzylique et semble ainsi suggérer un changement de mécanisme entre le processus activé thermiquement et celui activé par la déprotonation benzylique.

En conclusion, les complexes de ruthénium-hydrure portant le ligand L^1 semblent plus réactifs qu'anticipés et une activation C-H de la fonction iminophosphorane conduit facilement à leurs désactivations.

IV. Conclusions et perspectives

La synthèse d'une nouvelle famille de ligand mixte phosphine-iminophosphorane a été menée à bien. Ces ligands peuvent donner lieu à la déaromatisation du cœur pyridine par déprotonation benzylique comme escomptée. Dans le cas de l'étude des complexes de palladium la formation d'un complexe original résultant de l'addition d'un borane sur le squelette du ligand a pu être mise en évidence. L'étude des complexes de ruthénium des ligands **L**¹ et **L**² montre que la position périphérique de la fonction iminophosphorane confère une large flexibilité aux ligands. Ainsi, du fait de la torsion facile de la liaison N=P le ligand **L**¹ conduit à une réaction de cyclométallation en présence d'un hydruure sur le ruthénium. Un tel résultat est problématique dans l'objectif de développer des catalyseurs pouvant utiliser le principe de coopération métal-ligand puisqu'elle conduirait sans doute à la désactivation du catalyseur. En ce sens, la synthèse du ligand **L**³ (Schéma 209) évoqué au début de ce chapitre semble nécessaire et devrait permettre de s'affranchir des problèmes rencontrés.

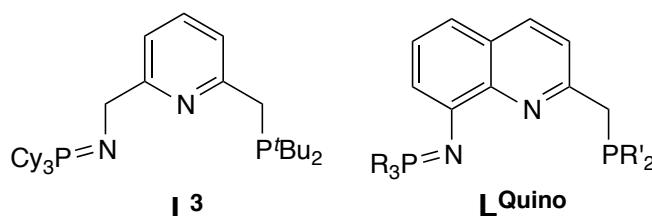


Schéma 209 - Ligands dérivés

De plus, la synthèse d'un ligand comme **L**^{Quino} (Schéma 209) pourrait être intéressante puisque la rigidification du squelette par un motif quinoline devrait pouvoir inhiber d'éventuels cyclométallations sur l'imino-phosphorane en conservant la possibilité d'une coopération métal-ligand. La synthèse de ce composé a été entreprise et presque terminée et devrait être conclue au prix de derniers efforts synthétiques.

Enfin et comme évoqué au début de ce chapitre, ces nouveaux ligands devraient présenter un intérêt vis-à-vis des métaux de la première période. Ceci a été mis en évidence par la synthèse d'un complexe de fer(II) du ligand **L**¹ dont la structure cristallographique par diffraction des rayons X est présentée à la Figure 85.

Celle-ci révèle un atome de fer en géométrie tétraédrique seulement coordonné par la pyridine et l'imino-phosphorane, le bras phosphine étant libre. Une telle structure démontre la forte affinité de la fonction iminophosphorane pour les petits cations. Ceci, combiné au développement du ligand **L**³ devrait certainement permettre de synthétiser des complexes déaromatisés de fer ou de cobalt possédant une bien meilleure stabilité que leurs analogues possédant des ligands purement phosphorés et sans doute conduire à des applications catalytiques innovantes.

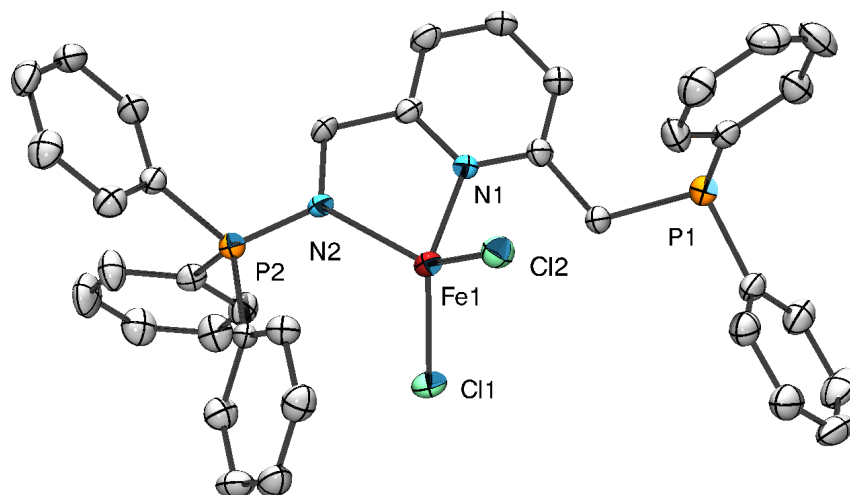


Figure 85 - ORTEP de $[L^1FeCl_2]$ – Une molécule et demi de benzène et les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : N2-P2 1,608(4), N2-Fe1 2,024(4), N1-Fe1 2,127(4), Cl1-Fe1 2,251(2), Cl2-Fe1 2,279(2) ; N1-Fe1-N2 80,6(2), Cl1-Fe1-Cl2 117,53(6).

V. Bibliographie

- (1) Langer, R.; Leitus, G.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (9), 2120–2124.
- (2) Langer, R.; Diskin-Posner, Y.; Leitus, G.; Shimon, L. J. W.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (42), 9948–9952.
- (3) Zhang, J.; Gandelman, M.; Herrman, D.; Leitus, G.; Shimon, L. J. W.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359* (6), 1955–1960.
- (4) Chai, Z.-Y.; Wang, Z.-X. *Dalton Trans.* **2009**, *38*, 8005–8012.
- (5) Zhang, J.; Leitus, G.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (31), 10840–10841.
- (6) Oae, S.; Tamagaki, S.; Negoro, T.; Kozuka, S. *Tetrahedron* **1970**, *26* (16), 4051–4063.
- (7) Lehn, J.-M.; De Vains, J.-B. R. *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75* (4), 1221–1236.
- (8) Nienkemper, K.; Kehr, G.; Kehr, S.; Fröhlich, R.; Erker, G. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693* (8–9), 1572–1589.
- (9) Ikeda, A.; Fukuhara, C.; Shinkai, S. *Chem. Lett.* **1998**, *27* (9), 915–916.
- (10) Thompson, A. S.; Humphrey, G. R.; DeMarco, A. M.; Mathre, D. J.; Grabowski, E. J. J. *J. Org. Chem.* **1993**, *58* (22), 5886–5888.
- (11) Ghosh, A.; Liu, C.; Devasamudram, T.; Lei, H.; Swanson, L.; Ankala, S.; Lilly, J.; Bilcer, G. (3-Hydroxy-4-Amino-Butan-2-Yl) -3- (2-Thiazol-2-Yl-Pyrrolidine-1-Carbonyl) Benzamide Derivatives and Related Compounds as Beta-Secretase Inhibitors for Treating. WO2009042694 (A1), April 2, 2009.
- (12) Boubekur, L.; Ricard, L.; Mézailles, N.; Le Floch, P. *Organometallics* **2005**, *24* (6), 1065–1074.
- (13) Boubekur, L.; Ricard, L.; Mézailles, N.; Demange, M.; Auffrant, A.; Le Floch, P. *Organometallics* **2006**, *25* (12), 3091–3094.
- (14) An, H.; Haly, B. D.; Fraser, A. S.; Guinosso, C. J.; Cook, P. D. *J. Org. Chem.* **1997**, *62* (15), 5156–5164.
- (15) Tobey, S. L.; Anslyn, E. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (48), 14807–14815.
- (16) Zhang, T.; Edwards, N. Y.; Bonizzoni, M.; Anslyn, E. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (33), 11976–11984.
- (17) Ziessel, R.; Stroh, C. *Synthesis* **2003**, *14*, 2145–2154.
- (18) Zhang, T.; Anslyn, E. V. *Tetrahedron* **2004**, *60* (49), 11117–11124.
- (19) Bevilacqua, V.; King, M.; Chaumontet, M.; Nothisen, M.; Gabillet, S.; Buisson, D.; Puente, C.; Wagner, A.; Taran, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (23), 5872–5876.
- (20) Alvarez, S. G.; Alvarez, M. T. *Synthesis* **1997**, *4*, 413–414.
- (21) Sacco, A.; Vasapollo, G.; Nobile, C. F.; Piergiovanni, A.; Pellinghelli, M. A.; Lanfranchi, M. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *356* (3), 397–409.
- (22) Meiners, J.; Friedrich, A.; Herdtweck, E.; Schneider, S. *Organometallics* **2009**, *28* (21), 6331–6338.
- (23) Liu, X.; Braunstein, P. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (13), 7367–7379.
- (24) Van der Vlugt, J. I.; Pidko, E. A.; Vogt, D.; Lutz, M.; Spek, A. L. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (16), 7513–7515.
- (25) Gunanathan, C.; Milstein, D. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (24), 12024–12087.
- (26) Gunanathan, C.; Milstein, D. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44* (8), 588–602.
- (27) Boer, S. Y. de; Gloaguen, Y.; Reek, J. N. H.; Lutz, M.; van der Vlugt, J. I. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 11276–11283.
- (28) Vlugt, J. I. van der; Lutz, M.; Pidko, E. A.; Vogt, D.; Spek, A. L. *Dalton Trans.* **2009**, *6*, 1016–1023.

- (29) Van der Vlugt, J. I.; Pidko, E. A.; Bauer, R. C.; Gloaguen, Y.; Rong, M. K.; Lutz, M. *Chem. – Eur. J.* **2011**, *17* (14), 3850–3854.
- (30) Xu, X.; Chen, Y.; Sun, J. *Chem. – Eur. J.* **2009**, *15* (4), 846–850.
- (31) Cruz, C. A.; Emslie, D. J. H.; Harrington, L. E.; Britten, J. F. *Organometallics* **2008**, *27* (1), 15–17.
- (32) Klosin, J.; Roof, G. R.; Chen, E. Y.-X.; Abboud, K. A. *Organometallics* **2000**, *19* (23), 4684–4686.
- (33) Martinez-Arripe, E.; Jean-Baptiste-dit-Dominique, F.; Auffrant, A.; Le Goff, X.-F.; Thuilliez, J.; Nief, F. *Organometallics* **2012**, *31* (13), 4854–4861.
- (34) Lian, B.; Toupet, L.; Carpentier, J.-F. *Chem. – Eur. J.* **2004**, *10* (17), 4301–4307.
- (35) Martinez, C. R.; Iverson, B. L. *Chem. Sci.* **2012**, *3* (7), 2191–2201.
- (36) Anaby, A.; Butschke, B.; Ben-David, Y.; Shimon, L. J. W.; Leitun, G.; Feller, M.; Milstein, D. *Organometallics* **2014**, *33* (14), 3716–3726.
- (37) Courtenay, S.; Ong, C. M.; Stephan, D. W. *Organometallics* **2003**, *22* (4), 818–825.
- (38) Courtenay, S.; Walsh, D.; Hawkeswood, S.; Wei, P.; Das, A. K.; Stephan, D. W. *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (9), 3623–3631.
- (39) Jia, G.; Lee, H. M.; Williams, I. D.; Lau, C. P.; Chen, Y. *Organometallics* **1997**, *16* (18), 3941–3949.
- (40) Abbenhuis, R. A. T. M.; del Río, I.; Bergshoeff, M. M.; Boersma, J.; Veldman, N.; Spek, A. L.; van Koten, G. *Inorg. Chem.* **1998**, *37* (8), 1749–1758.
- (41) Danopoulos, A. A.; Winston, S.; Motherwell, W. B. *Chem. Commun.* **2002**, 1376–1377.
- (42) Zhang, J.; Gandelman, M.; Shimon, L. J. W.; Rozenberg, H.; Milstein, D. *Organometallics* **2004**, *23* (17), 4026–4033.
- (43) Zhang, J.; Gandelman, M.; Shimon, L. J. W.; Milstein, D. *Dalton Trans.* **2006**, *1*, 107–113.
- (44) Leong, C. G.; Akotsi, O. M.; Ferguson, M. J.; Bergens, S. H. *Chem. Commun.* **2003**, 750–751.
- (45) Liu, C.-Y.; Chen, D.-Y.; Cheng, M.-C.; Peng, S.-M.; Liu, S.-T. *Organometallics* **1995**, *14* (4), 1983–1991.
- (46) Liu, C.-Y.; Chen, D.-Y.; Lee, G.-H.; Peng, S.-M.; Liu, S.-T. *Organometallics* **1996**, *15* (3), 1055–1061.
- (47) Kuo, H.-Y.; Liu, Y.-H.; Peng, S.-M.; Liu, S.-T. *Organometallics* **2012**, *31* (20), 7248–7255.
- (48) Aguilar, D.; Bielsa, R.; Soler, T.; Urriolabeitia, E. P. *Organometallics* **2011**, *30* (3), 642–648.

Chapitre 5 :

Synthèse et chimie de coordination de ligands mixtes iminophosphorane- phénolate

I. Introduction

Jusqu'à présent les travaux présentés s'intéressaient à des ligands neutres, pour autant il existe dans la littérature un large éventail de ligands anioniques¹ présentant généralement l'avantage de fortement enrichir le métal et d'être ainsi mieux adaptés aux métaux oxydés, une grande variété de ligands allant de monodente à polydente, présentant ou non des fonctions coordinantes neutres a été décrite. Dans ce cadre, l'insertion d'une fonction phénolate est souvent envisagée et a conduit à la synthèse de nombreux ligands bidentes LX et tétradentes L₂X₂ associant des fonctions imines et phénolates. Les représentants majeurs de cette famille sont les ligands tétradentes salen ou bases de Schiff (Schéma 210).²

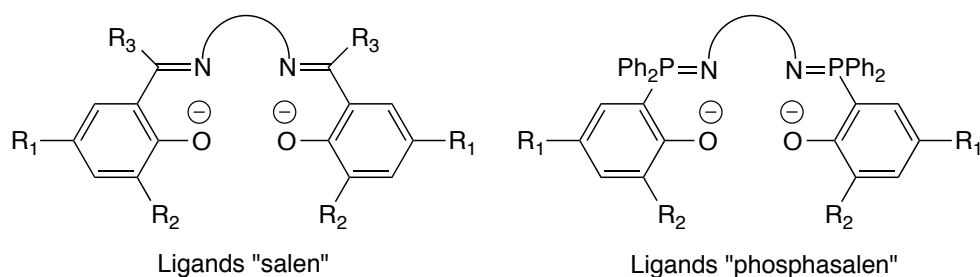


Schéma 210 - Ligands "salen" et "phosphasalen"

Même si le terme de « salen » désigne initialement le ligand le plus simple de cette famille (R₁=R₂=R₃=H, ponté par CH₂-CH₂), ce terme s'applique désormais à l'ensemble des ligands présentant ce motif. Ces ligands ont trouvé de nombreuses applications en catalyse, en particulier à la suite des travaux de K. B. Sharpless et E. N. Jacobsen.^{2,3}

Dans ce contexte, notre laboratoire s'est attaché, dans les cinq dernières années, à développer des analogues iminophosphoranes de ces ligands bien connus. Tout d'abord des versions bidentes ont été synthétisés, puis des versions tétradentes désormais baptisés « phosphasalen » (Schéma 210).⁴⁻⁸

Ces espèces se sont avérées être d'excellents ligands pour la catalyse de polymérisation du lactide avec des performances surpassant celles des analogues imines.^{6,7} De plus, ils possèdent des propriétés pour la stabilisation d'espèces oxydées, il a pu aussi être mis en évidence une flexibilité plus grande que celle des salen.⁵

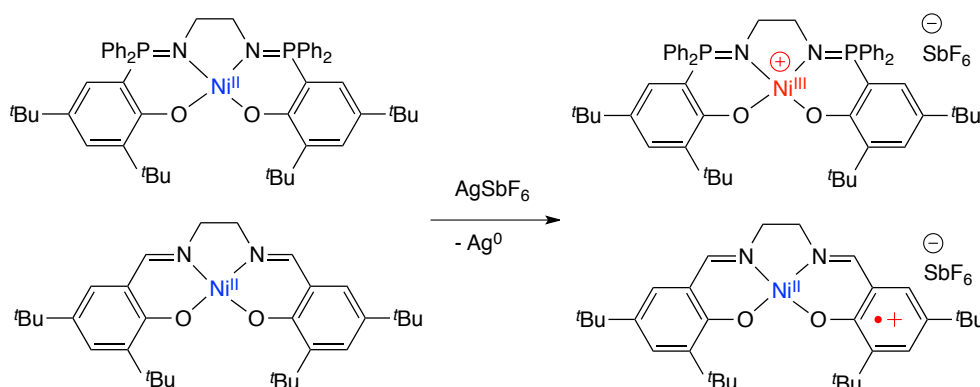


Schéma 211 - Différence de réactivité entre salen et phosphasalen

Alors que l'oxydation d'un complexe de nickel(II)-salen se fait sur le ligand, celle du complexe phosphasalen est centrée sur le métal (Schéma 211).⁸

Dans la suite de ce chapitre, des exemples d'applications de différents ligands bi-, tétra- et pentadentes autour du motif phosphasalen sont présentés (Schéma 212). Dans un premier temps une famille de ligands bidentes est employée pour l'oligomérisation de l'éthylène.

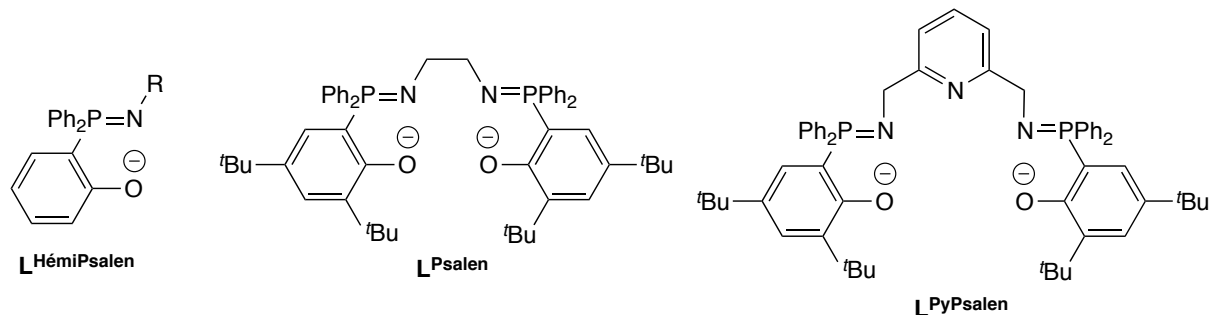


Schéma 212 - Ligands employés dans ce chapitre

L'oxydation de complexes de cuivre du ligand $\mathbf{L}^{\text{Psalen}}$ est ensuite abordée, pour finir avec la synthèse et l'étude préliminaire de la chimie de coordination du nouveau ligand $\mathbf{L}^{\text{PyPsalen}}$ (Schéma 212).

II. Coordination de ligands bidentes au nickel et application à l'oligomérisation de l'éthylène

Les α -oléfines de faibles poids moléculaire (C_4 à C_{30}) sont des composés importants pour l'industrie chimique entrant dans le processus de fabrication de nombreux dérivés. En particulier, les α -oléfines très légères (1-butène et 1-hexène) sont particulièrement recherchées (1 mégatonnes par an, en croissance).⁹ La méthode la plus élégante pour la synthèse de ces produits est la dimérisation ou la trimérisation catalytique de l'éthylène. Dans ce cadre, plusieurs procédés, hétérogènes ou homogènes, ont été développés. Le procédé Phillips^{10,11} à base de chrome est très performant pour la trimérisation de l'éthylène ou encore le procédé AlphaButol^{10,12,13} développé par Y. Chauvin à l'IFP s'appuyant sur un catalyseur hétérogène de titane pour la dimérisation de l'éthylène. À la même période, W. Keim travaillant à Shell a développé le procédé SHOP, qui, bien que moins sélectif, donne accès à des α -oléfines jusqu'à C_{40} .¹⁴⁻¹⁷ Ce dernier procédé s'appuie sur un catalyseur de nickel (Schéma 213) et a alors ouvert la voie à l'étude des complexes de nickel(II) comme catalyseur de l'oligomérisation ou de la polymérisation de l'éthylène. Ainsi, à l'image du catalyseur de W. Keim, de nombreux complexes de nickel comportant un ligand bidentes ont été synthétisés et utilisés pour l'oligomérisation de l'éthylène (Schéma 213).

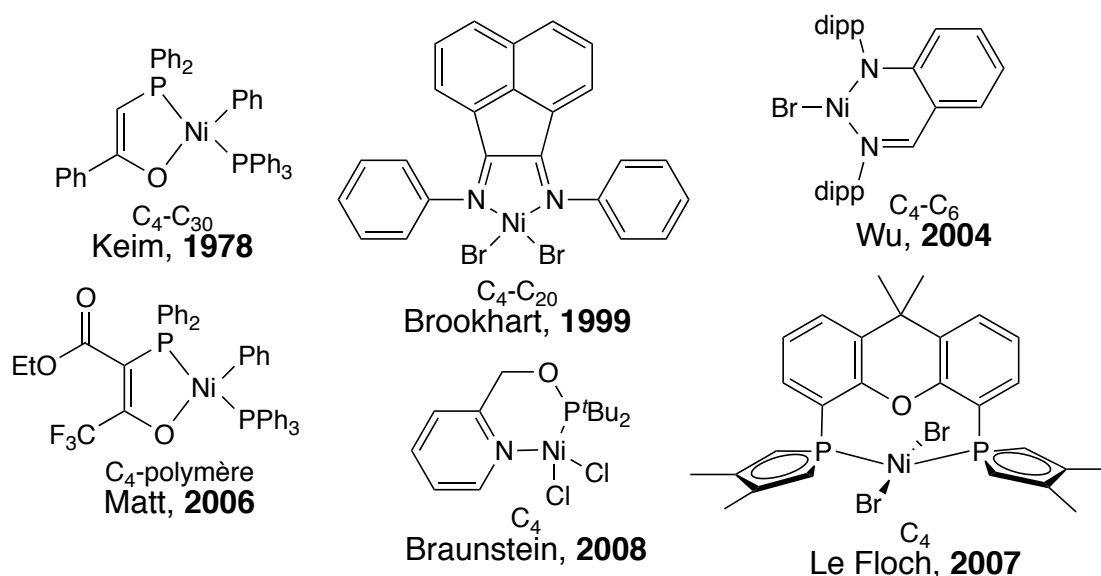


Schéma 213 - Exemples de catalyseurs à base de nickel pour l'oligomérisation de l'éthylène

Il existe de nombreux types de ligands comportant différents donneurs tel que des bidentes (NN),¹⁸⁻²⁰ (PP),²¹ (PN),^{22,23} (PO)²⁴ ou (NO).^{25,26} Ces différents ligands peuvent conduire à de fortes différences d'activités et de sélectivités (Schéma 213).

Les ligands iminophosphoranes ont aussi été utilisés pour de telles applications. Le groupe de D. W. Stephan a ainsi synthétisé des complexes de titane ou de fer (Schéma 214), s'avérant être des catalyseurs de polymérisation de l'éthylène en polyéthylène (PE).^{27,28} La même équipe a aussi préparé

des complexes iminophosphoranes de fer et de nickel, s'avérant catalyser la dimérisation puis l'isomérisation de l'éthylène en 2-butène mais avec des activités relativement faibles (Schéma 214).²⁹

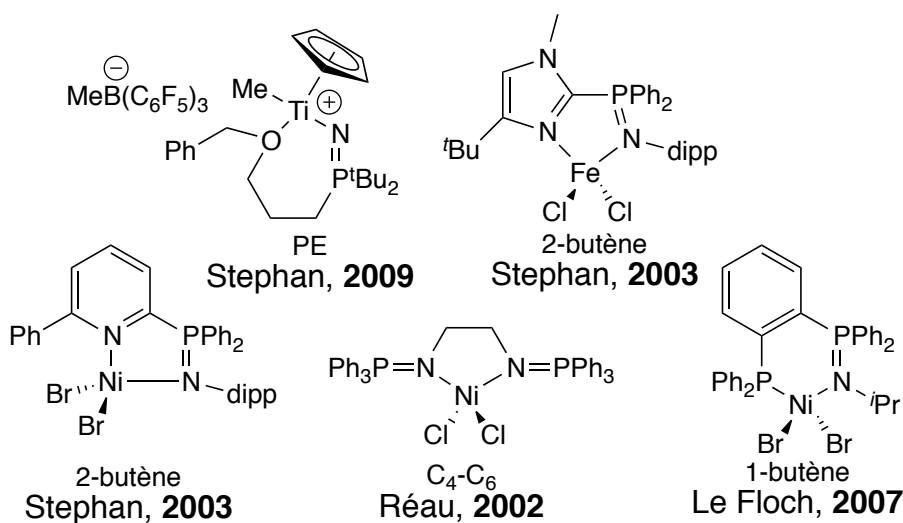


Schéma 214 – Complexes iminophosphoranes appliqués à l'oligomérisation de l'éthylène

En 2002, R. Réau a décrit une série de catalyseurs de nickel portant des ligands bis(iminophosphoranes), ceux-ci s'avèrent catalyser avec une activité moyenne l'oligomérisation de l'éthylène principalement en butène (61 %).³⁰ Enfin en 2007, notre laboratoire a décrit une série de complexes de nickel portant des ligands iminophosphorane-phosphine dont le complexe décrit au Schéma 214 qui permet d'atteindre d'excellentes activités et sélectivités en 1-butène.³¹

A la suite de cette étude prometteuse, et dans le cadre du doctorat de Thi-Phuong-Anh Cao (2012),⁴ une série de complexes de nickel comportant des ligands bidentates iminophosphorane-phénolate a été synthétisée. Des éléments de synthèse et les résultats des tests catalytiques d'oligomérisation de l'éthylène sont présentés par la suite.

1. Synthèse des ligands et des complexes

Les complexes de nickel(II) iminophosphorane-phosphine (Schéma 214) présentant une forte activité pour la dimérisation de l'éthylène, il a été envisagé d'étudier les performances de complexes parents comportant des ligands (N,O) anioniques (Schéma 215). Pour la synthèse de tels ligands, l'usage de la réaction de Kirsanov est préférable. En effet, pour introduire des substituants R de faibles poids moléculaires, l'usage de l'amine plutôt que de l'azoture correspondant est plus sûr (Schéma 215).

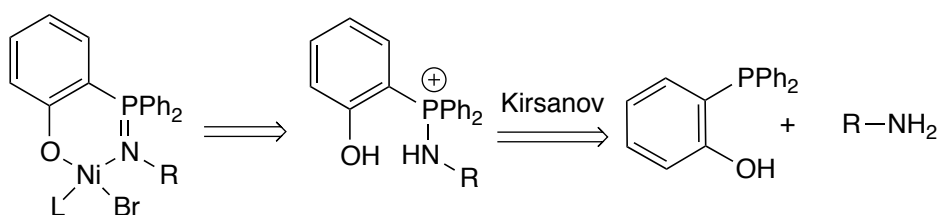


Schéma 215 - Rétrosynthèse des complexes cibles

Ainsi, à partir du composé **0** dont la fonction alcool est protégée par le groupe MOM (méthoxyméthyle éther), une réaction de Kirsanov permet de former les trois aminophosphoniums protégés **1a-c** (Schéma 216).

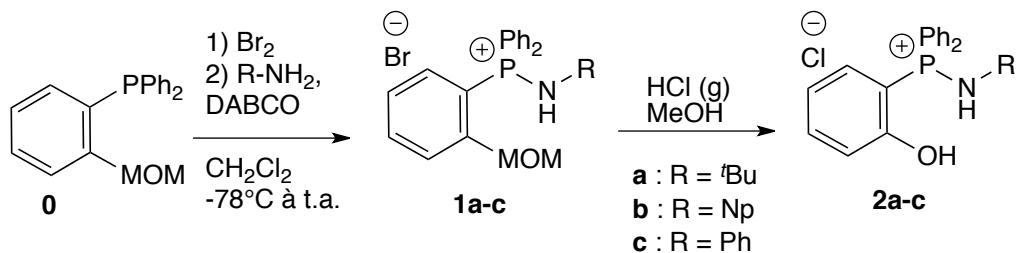


Schéma 216 - Synthèses des trois pré-ligands aminophosphoniums

Enfin, le phénol est déprotégé par l'acide chlorhydrique gazeux et permet d'obtenir les pré-ligands aminophosphoniums **2a-c** avec des rendements moyens à bons (57 à 92 % sur les deux étapes).

La coordination avec le précurseur $[\text{NiBr}_2(\text{DME})]$ a été conduite après déprotonation par deux équivalents de KHMDS. Dans tout les cas, l'ajout du nickel conduit à la disparition du signal du ligand en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et, après traitement, l'ensemble des produits s'avère paramagnétiques ($\mu_{\text{eff}} = 3,3(1) \mu_{\text{B}}$ pour **3c**). Malgré plusieurs essais, aucun cristal n'a pu être obtenu pour ces espèces mais l'analyse élémentaire des trois composés révèle une composition en accord avec la présence d'une molécule de bromure de potassium pour deux complexes de nickel (Schéma 217).

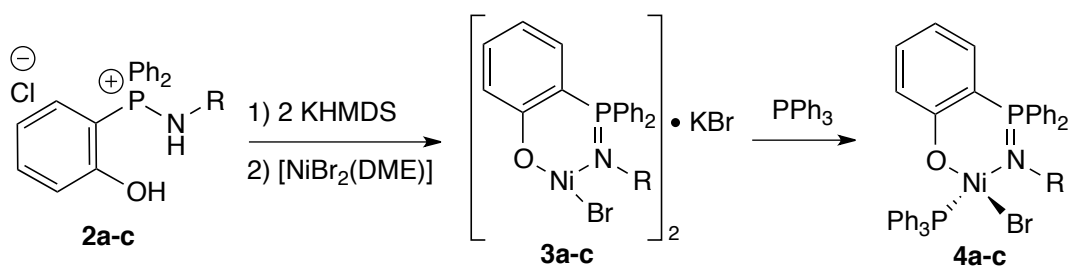


Schéma 217 - Coordination des ligands **2a-c** au nickel(II)

Afin de confirmer la coordination telle qu'escomptée, un équivalent de triphénylphosphine a été ajouté à chacun des complexes résultant en un changement de couleur mais toujours en l'absence de signaux diamagnétiques par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et ^1H , suggérant encore des espèces paramagnétiques. En effet, un moment magnétique de $2,9(1) \mu_{\text{B}}$ est obtenu pour le complexe **4a** comme représentant de la famille, cette valeur est en accord avec un atome de nickel de spin 1. La géométrie tétraédrique autour du nickel a été confirmée par l'obtention de monocristaux du composé **4a** (Figure 86).

Des monocristaux n'ayant pu être obtenus pour les complexes **3a-c**, un équivalent de bromure de lithium a été ajouté aux adduits nickel-potassium **3a-c** afin d'obtenir des complexes cristallisant plus facilement (Schéma 218). Ainsi une nouvelle famille de trois complexes **5a-c** a pu être obtenue, ceux-ci restent paramagnétiques après ajout du bromure de lithium ($\mu_{\text{eff}} = 3,2(1) \mu_{\text{B}}$ pour **5a**). Dans ce cas, des monocristaux ont pu être obtenus, l'analyse par diffraction des rayons X de **5a** met en évidence une espèce bimétallique nickel-lithium représentée à la Figure 87.

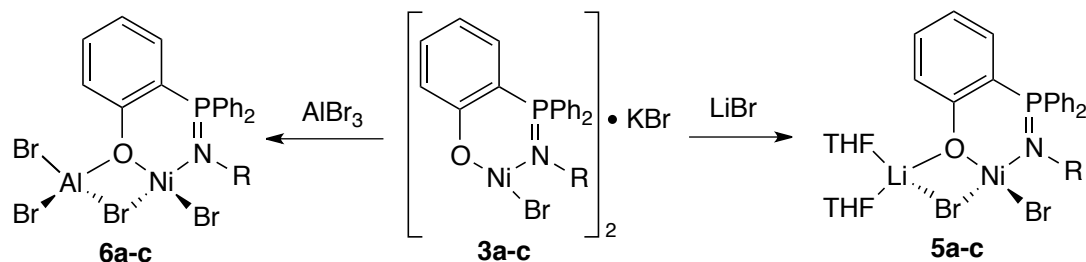


Schéma 218 - Synthèse des adduits de lithium et d'aluminium

Un des atomes de brome (Br1) et l'oxygène se trouvent en position pontante et coordinent un atome de lithium, lui-même solvato par deux molécule de THF. La géométrie autour des deux atomes métalliques est bien tétraédrique et explique la nature paramagnétique du complexe. Ces complexes s'avèrent être un exemple assez rare de complexe *ate* nickel-lithium,³²⁻³⁴ et permettent de supposer une géométrie similaire pour les complexes **3a-c**.

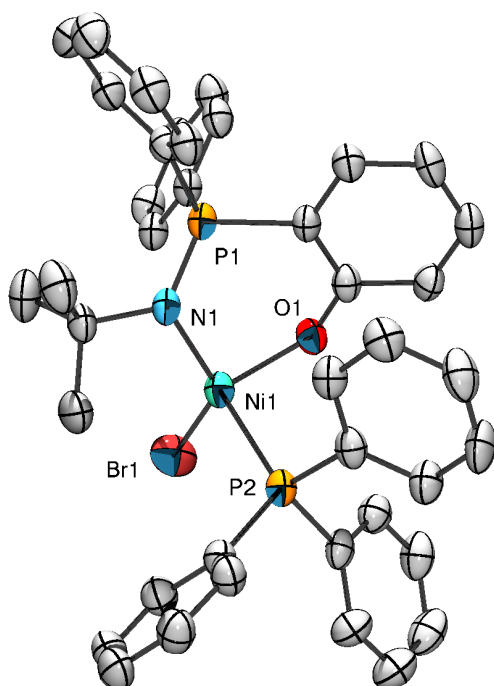


Figure 86 - ORTEP de **4a** – Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : N1-P1 1,616(4), Br1-Ni1 2,3712(7), N1-Ni1 1,971(3), O1-Ni1 1,921(3), P2-Ni1 2,321(1); O1-Ni1-N1 99,4(1), Br1-Ni1-P2 95,6(1).

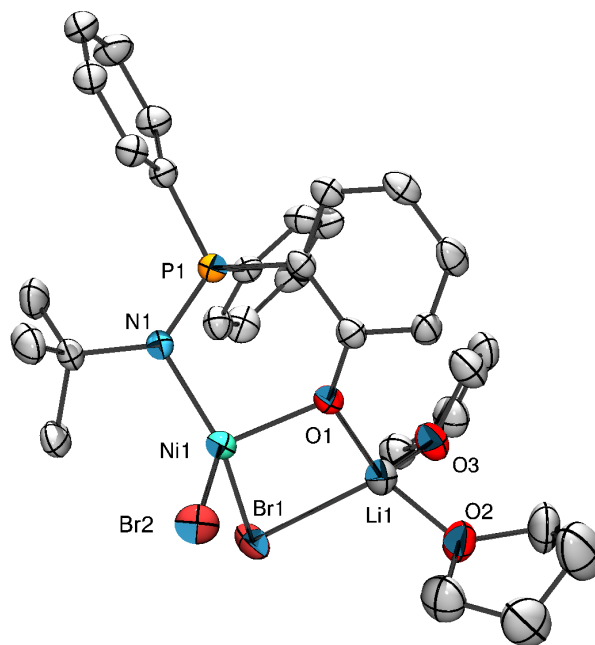


Figure 87 - ORTEP de **5a** – Une molécule de THF co-cristallisée et les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : N1-P1 1,602(2), Br1-Ni1 2,4526(5), Br2-Ni1 2,3799(5), N1-Ni1 1,977(2), O1-Ni1 1,954(2), Li1-Br1 2,535(5), Li1-O1 1,893(5); O1-Ni1-N1 98,30(8), Br1-Ni1-Br2 104,99(2), Br1-Ni1-Li1 54,4(1), Br2-Ni1-Li1 104,99(2).

Après la synthèse de ces adduits nickel-lithium, la formation d'adduits nickel-aluminium a été envisagée par réaction avec un équivalent de tribromure d'aluminium. Celle-ci entraîne la formation de solides bleus qui précipitent (Schéma 218). Les complexes sont également paramagnétiques ($\mu_{\text{eff}} = 3,4(1) \mu_{\text{B}}$ pour **6a**). Malheureusement aucun de ces complexes n'a pu être cristallisé pour analyse par diffraction des rayons X mais les analyses élémentaires des complexes sont en accord avec la formation d'adduits 1:1 avec l'aluminium et laisse penser à des structures telles que décrites au Schéma 218.

Ces adduits nickel-aluminium présentent un intérêt puisque l'activation du pré-catalyseur de nickel est généralement réalisé par l'ajout d'un alkyle-aluminium comme activateur.^{22,31} Certains auteurs ont ainsi mis en évidence que des complexes hétéro-polymétalliques étaient les espèces catalytiquement actives dans le processus d'oligomérisation ou de polymérisation parlant généralement de « *Ziegler nickel-effect* ».³⁵⁻³⁷

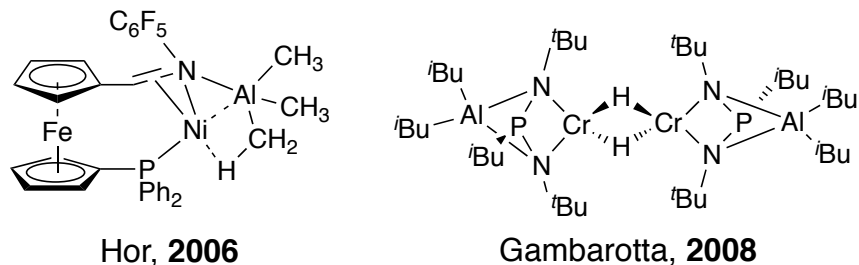


Schéma 219 - Complexes bimétalliques contenant un alkyle-aluminium initiant l'oligomérisation de l'éthylène

Dans ce cadre, T. S. A. Hor³⁷ et S. Gambarotta³⁶ ont décrit des complexes hétéro-bimétalliques d'aluminium s'avérant être des catalyseurs de la dimérisation ou de la trimérisation de l'éthylène (Schéma 219). Dans le cas général, l'ajout d'un alkyle-aluminium comme co-catalyseur permet de d'engendrer des hydrures de nickel qui sont responsables du processus catalytique suivant le mécanisme de Cossee³⁸ décrit au Schéma 220.

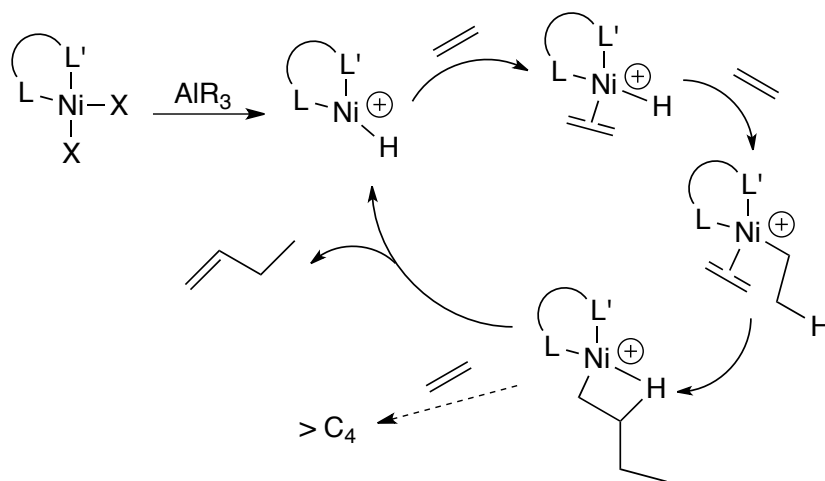


Schéma 220 - Mécanisme de Cossee simplifié

Ce mécanisme met par ailleurs en évidence que la présence d'une fonction hémilabile peut permettre d'inhiber la formation d'oligomères plus lourds que le butène en limitant l'arrivée d'un autre équivalent d'éthylène ou en facilitant stériquement la dernière étape d'élimination β-H régénérant l'espèce nickel-hydrure.

Enfin un dernier complexe de nickel portant un ligand tridentate présentant un fonction amine labile a été synthétisé (Schéma 221). Après déprotection, déprotonation et coordination au nickel, un complexe paramagnétique **7** est obtenu.

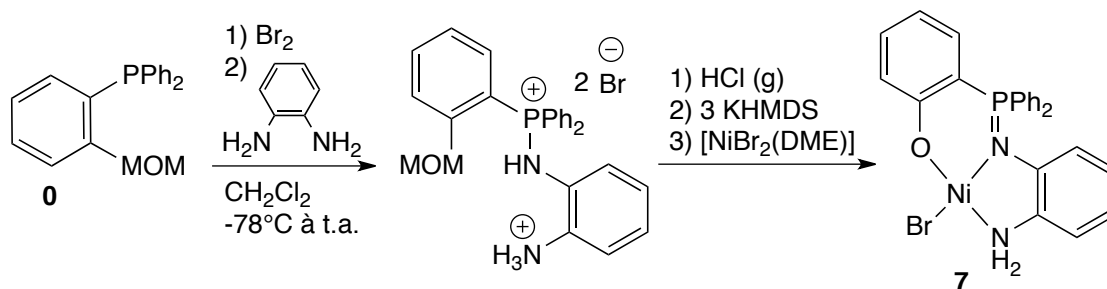
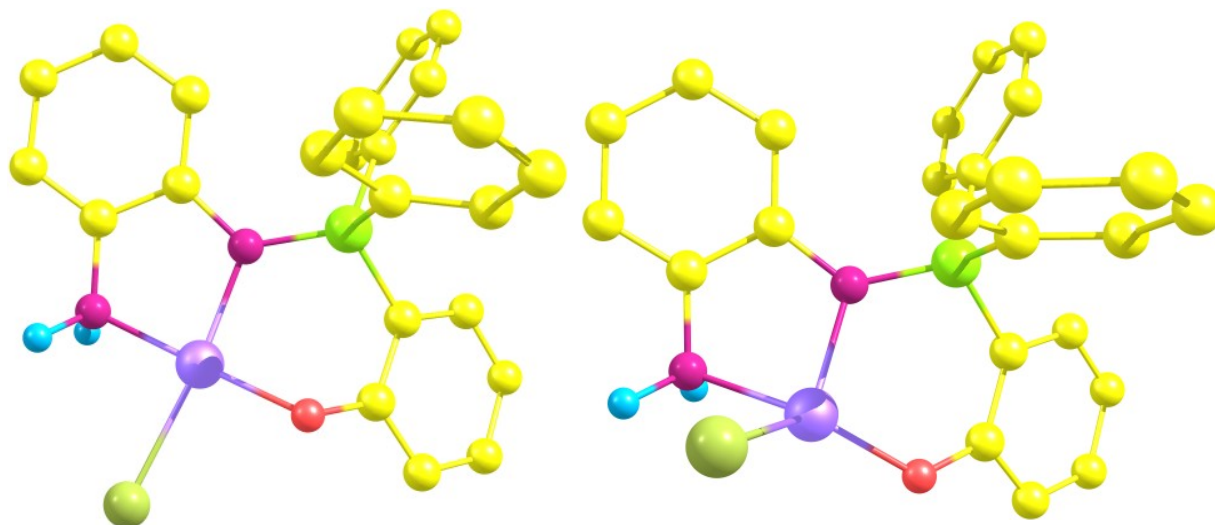


Schéma 221 - Synthèse d'un complexe de nickel comportant une fonction amine

Ce composé n'a pas pu être cristallisé, en effet les solutions de **7** tendent à se décomposer par la formation de nickel métallique. De plus le paramagnétisme du complexe ($\mu_{\text{eff}} = 3,1(1) \mu_B$) interpelle compte tenu de la nature tridentate et plane du ligand. Afin de confirmer l'état paramagnétique du complexe, l'espèce **7** a été optimisé par calculs DFT en utilisant la fonctionnelle ω B97xD combinée à des bases 3-21G pour les atomes de carbones et d'hydrogènes, 6-31+G* pour les atomes d'azote, d'oxygène, de phosphore et de brome et Def2-TZVP pour l'atome de nickel.

Dans un premier temps la structure supposée du complexe a été optimisée en état singulet, conduisant à une structure de géométrie plan-carrée (Figure 88 - gauche). A partir de cette dernière, le complexe a alors été optimisé dans une configuration triplet, conduisant à un positionnement de l'atome de brome en position apicale et une géométrie pseudo-tétraédrique (Figure 88 - droite).

Figure 88 - Structures DFT optimisées de **7** en état singulet (gauche) et triplet (droite)

La comparaison des énergies de ces deux structures met en évidence que le complexe de spin 1 est stabilisé de 5,4 kcal.mol⁻¹ par rapport à son analogue singulet. Ceci confirme les observations en solution quant au paramagnétisme du complexe **7**.

2. Oligomérisation catalytique de l'éthylène

Des essais d'oligomérisations catalytiques de l'éthylène ont été conduits avec ces 13 complexes de nickel dans des conditions précédemment décrites par notre laboratoire.³¹ Les résultats sont rassemblés

au Tableau 10. Dans un premier temps, le complexe **3b** a été évalué en présence de deux activateurs aluminiques couramment utilisés²² : le méthylaluminoxane (MAO) et le chlorure de diéthylaluminium (Et₂AlCl). Le complexe **3b** est bien un pré-catalyseur de l'oligomérisation de l'éthylène, fournissant des résultats meilleurs que le précurseur métallique [NiBr₂(DME)] (entrées 1 à 4).

Le chlorure de diéthylaluminium, s'avère être un meilleur activateur pour le complexe **3b** et permet de pratiquement doubler la fréquence catalytique (TOF) par rapport au MAO. Ainsi les expériences suivantes ont été menées en combinaison avec ce co-catalyseur. Les différences des ratios Al/Ni dans les deux cas s'explique par un meilleur pouvoir alkylant de Et₂AlCl ne nécessitant pas l'usage d'un large excès comme le MAO.²²

Tableau 10 – Oligomérisation de l'éthylène par les complexes 3-7^a

Entrée	Pré-catalyseur	Activateur	Al/Ni	Temps (h)	TOF ^b x 10 ⁻³	%C ₄ (%1-C ₄) ^c	%1-C ₆ ^c
1	[NiBr ₂ (DME)]	MAO	300	0,5	15,0	94,0 (85)	1,7
2	[NiBr ₂ (DME)]	Et ₂ AlCl	22,5	1	20,7	98,0 (78,2)	2,0
3	3b	MAO	300	1	20,1	98,1 (79,1)	1,9
4	3b	Et ₂ AlCl	22,5	1	36,9	98,4 (73,4)	1,6
5	3a	Et ₂ AlCl	22,5	1	39,6	98,2 (74,3)	1,8
6	3c	Et ₂ AlCl	22,5	1	68,1	98,2 (59,8)	1,8
7	3c	Et ₂ AlCl	22,5	0,5	67,5	97,9 (44,0)	2,1
8	3c	Et ₂ AlCl	45	1	72,1	97,0 (48,1)	3,0
9	7	Et ₂ AlCl	22,5	1	41,2	97,0 (55,6)	3,0
10	5a	Et ₂ AlCl	22,5	1	23,7	97,6 (73,1)	2,4
11	5b	Et ₂ AlCl	22,5	1	30,3	98,4 (82,7)	1,6
12	5c	Et ₂ AlCl	22,5	1	17,0	98,1 (82,7)	1,9
13	6a	Et ₂ AlCl	22,5	1	18,5	98,7 (85,9)	1,3
14	6b	Et ₂ AlCl	22,5	1	28,9	98,5 (82,4)	1,5
15	6c	Et ₂ AlCl	22,5	1	7,3	98,7 (93,5)	1,3
16	4a	Et ₂ AlCl	22,5	1	13,9	99,6 (41,6)	0,4
17	4b	Et ₂ AlCl	22,5	1	14,5	99,4 (48,9)	0,6
18	4c	Et ₂ AlCl	22,5	1	15,8	99,0 (55,6)	1,0

a) Conditions : 8 μmol du complexe de nickel dans 20 mL de toluène en autoclave, 30 bar d'éthylène, 25°C ; b) TOF = moles d'éthylène consommées par moles de nickel par heure (mol(C₂H₄).mol(Ni)⁻¹.h⁻¹) ; c) Analyse par chromatographie en phase gaz en utilisant l'heptane comme référence interne.

Le complexe **3b** catalyse principalement la dimérisation de l'éthylène en butène sans conduire à une isomérisation trop importante (73 % de 1-butène, entrée 4). Par la suite, le complexe **3a** fournit des résultats similaires en terme d'activité et de sélectivité (entrée 5). Le complexe **3c** s'avère lui bien plus actif et permet d'atteindre un TOF de 68,1.10³ mol(C₂H₄).mol(Ni)⁻¹.h⁻¹ en restant très sélectif du butène mais conduisant à une plus forte isomérisation en 2-butène (entrée 6).

Dans un deuxième temps, les autres familles d'adduits ont été évaluées fournissant des résultats mauvais ou mitigés (entrées 10-18). Les adduits de lithium **5a-c** conduisent à des activités diminuées

par rapport aux complexes **3a-c** en conservant la sélectivité pour le butène. De même la présence de l'aluminium dans les complexes **6a-c** induit des faibles fréquences catalytiques mais permet d'atteindre une forte sélectivité pour le 1-butène (entrée 15). Les complexes mono-métalliques de triphénylphosphine **4a-c** conduisent à des activités faibles et surtout à une forte isomérisation en 2-butène (entrées 16-18). La même observation avait été faite par R. Réau en présence de phosphines.³⁰ Une situation intermédiaire entre les complexes de triphénylphosphine **4a-c** et les complexes **3a-c** est observée pour le complexe **7** comportant un ligand labile (entrée 9). Dans ce cas, une activité honorable est obtenue ($41,2 \cdot 10^3 \text{ mol(C}_2\text{H}_4\text{).mol(Ni)}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) mais comme dans les complexes **4a-c** une isomérisation importante en 2-butène a lieu (55,6 % de 1-butène).

Au regard de l'ensemble des résultats, il est clair que l'ensemble des complexes synthétisés catalysent très sélectivement la dimérisation de l'éthylène mais avec des activités très différentes. L'activité semble liée au pouvoir coordinant du ligand supplémentaire. En effet dans le cas des adduits bimétalliques, l'activité est opposée à l'accroissement de l'acidité de Lewis du cation ($\text{TOF(K)} > \text{TOF(Li)} > \text{TOF(Al)}$). La coordination de ces cations au phénolate (comme dans la structure de **5a**, Figure 86) doit limiter l'activité du catalyseur. De même, la présence d'une base de Lewis (PPh_3 , complexes **4a-c** ou NH_2 , **7**) restreint fortement l'activité des catalyseurs et conduit pourtant à une forte isomérisation du butène formé. Dans la série des complexes **3a-c**, c'est le ligand **2c** comportant un substituant phényle sur l'iminophosphorane (le moins basique) possède une meilleure activité que les ligands alkyle-iminophosphorane **2a** et **2b** (les plus basiques). Ainsi dans la continuité des résultats obtenus pour les adduits de triphénylphosphine, il semble que plus le pouvoir coordinant du ligand augmente, moins bonne est l'activité du catalyseur.

Le complexe **3c** étant le meilleur pré-catalyseur, des variations aux conditions expérimentales classiques ont été entreprises. Tout d'abord une diminution du temps d'alimentation en éthylène ne conduit à aucun changement dans l'activité du catalyseur (entrée 7) ; ensuite un accroissement de la quantité d'activateur aluminique conduit seulement à une légère augmentation de fréquence catalytique. Ces deux éléments pointent une bonne stabilité de l'espèce catalytique, qui ne semble pas se dégrader au cours de la catalyse et/ou ne doit pas être réactivée.

En conclusion, le meilleur système catalytique de cette étude³⁹ (**3c**, $\text{TOF} = 72,1 \cdot 10^3 \text{ mol(C}_2\text{H}_4\text{).mol(Ni)}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) n'égale pas les complexes iminophosphorane-phosphine de nickel pour la dimérisation de l'éthylène ($106,5 \cdot 10^3 \text{ mol(C}_2\text{H}_4\text{).mol(Ni)}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$),³¹ mais se positionne tout même comme un système très performant par rapport aux autres ligands iminophosphoranes connus pour cette réaction,^{29,30} ou même face à d'autres ligands (N_2O).^{23,25,40}

III. Oxydation d'un complexe de cuivre du ligand phosphasalen

À la suite de l'étude sur un complexe de nickel-phosphasalen (L^{Psalen}), nous nous sommes intéressés à l'étude de l'oxydation de ses complexes de cuivre. En effet, historiquement ce sont les travaux de T. D. P. Stack,⁴¹ montrant que le complexe de cuivre(II) à ligand phénoxy radical était un modèle biomimétique de la galactose oxydase, qui ont ouvert la voie aux nombreuses études sur l'oxydation à un électron des complexes salen. Ces études ont montré que l'oxydation était souvent centrée sur le ligand et non pas sur le métal (particulièrement pour le nickel et le cuivre).⁴² De plus, la catalyse par des complexes de cuivre s'est largement développée dans les dix dernières années.⁴³ Le groupe de M. J. Gaunt a en particulier développé de nombreux systèmes mettant en jeu la combinaison d'iode hypervalent et de cuivre, supposés réagir par l'intermédiaire de complexes de cuivre(III).⁴⁴⁻⁴⁶ Pourtant ce degré d'oxydation, souvent postulé dans différents processus catalytiques, reste très peu observé dans la chimie du cuivre.⁴⁷

1. Synthèse du complexe de cuivre(II)

Tout d'abord le ligand L^{Psalen} a été coordonné au cuivre(II). Pour cela, le pré-ligand aminophosphonium $[L^{Psalen}H_4]Br_2$ est déprotoné par quatre équivalents de KHMDS suivi de l'addition de dibromure de cuivre (Schéma 222). Ceci conduit très rapidement à la formation d'une solution verte et d'un précipité blanc de bromure de potassium. La RMN $^{31}P\{^1H\}$ révèle alors la disparition du signal du ligand libre. Après purification une poudre verte est obtenue, la RMN proton de celle-ci révèle alors des signaux très larges entre 15 et - 2 ppm suggérant une nature paramagnétique. Celle-ci est confirmée par la mesure d'un moment magnétique effectif en solution de $1,5(1) \mu_B$ par la méthode d'Evans, une valeur en accord avec la formation d'un complexe de spin $\frac{1}{2}$.

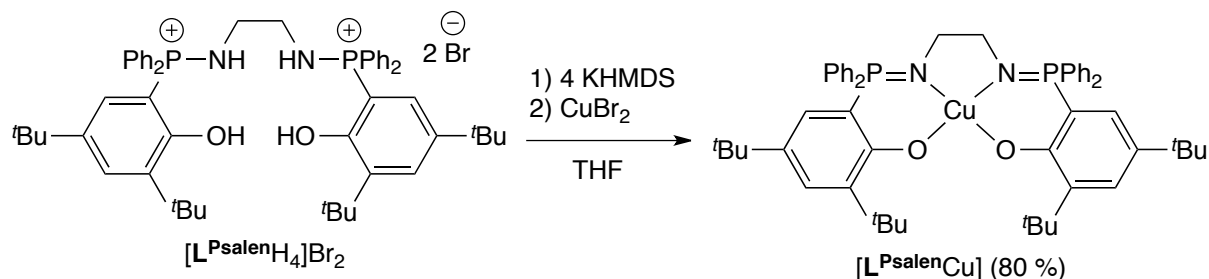


Schéma 222 - Synthèse d'un complexe de cuivre(II)

Ce complexe a pu être cristallisé en laissant une de ces solutions dans le benzène au repos pour une nuit. L'analyse des monocristaux obtenus révèle une structure présentant une symétrie C_2 (Figure 89). La géométrie autour de l'atome de cuivre est plan-carrée comme escomptée, les paramètres métriques du complexe seront discutés plus loin (II.2.).

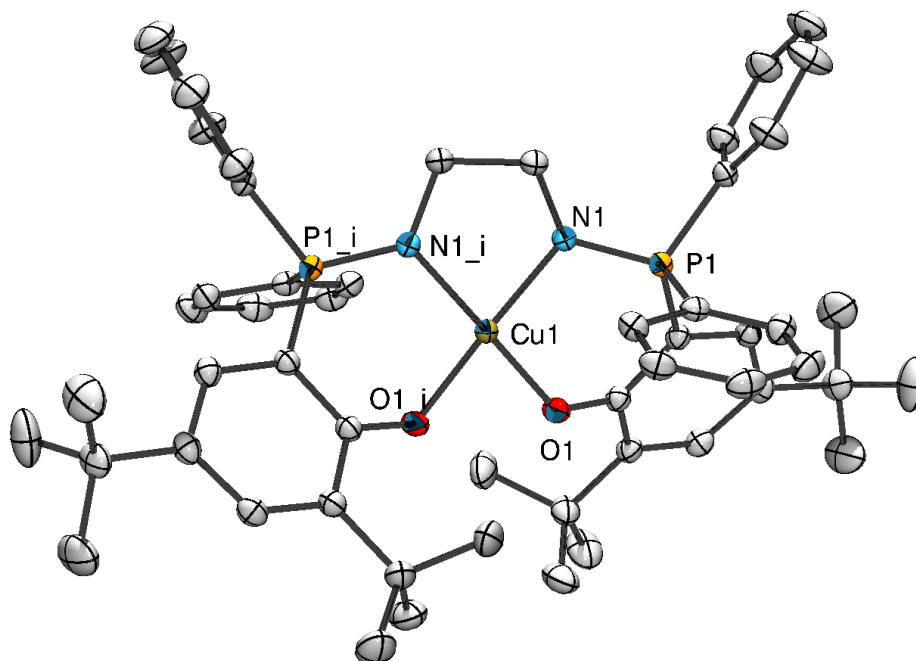


Figure 89 - ORTEP de $[L^{Psalen}Cu]$ – Une molécule de benzène et les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : N1-P1 1,608(1), N1-Cu1 1,958(1), O1-Cu1 1,917(1) ; N1-Cu1-O1i 172,01(5), N1-Cu1-O1 94,99(5), N1-Cu1-N1i 84,44(8), O1-Cu1-O1i 86,67(7).

Afin de déterminer si le ligand L^{Psalen} facilite l'oxydation du cuivre comme dans le cas du nickel(II) et si cette dernière est réversible, une étude de voltammétrie cyclique a été conduite sur le complexe $[L^{Psalen}Cu]$. En partant d'un potentiel nul, une première oxydation intervient à 0,74 V par rapport à l'électrode de référence au calomel saturé, en retour, une réduction est observée à 0,60 V. Ces deux vagues forment un couple rédox réversible de potentiel standard $E^0 = 0,15$ V (rapporté au couple ferrocène/ferrocénium) (Figure 90).

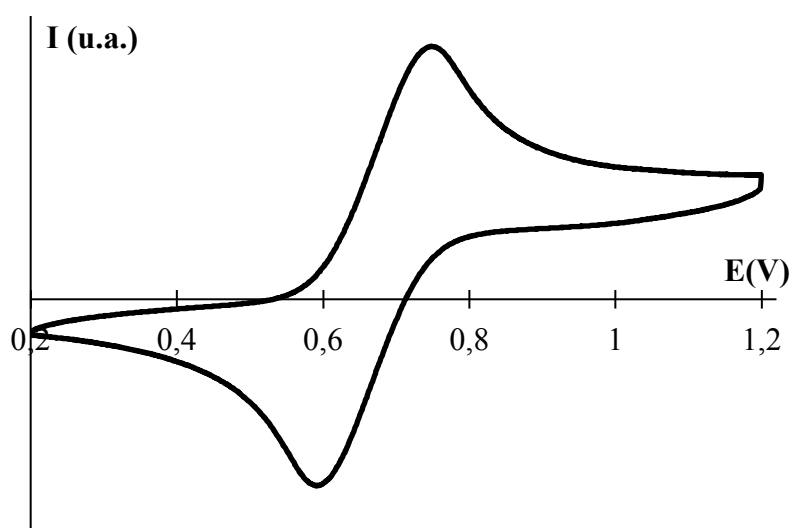
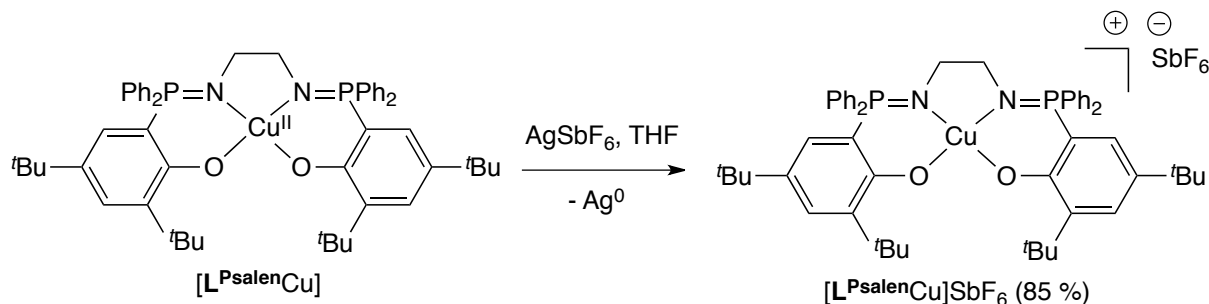


Figure 90 - Voltammogramme cyclique du complexe $[L^{Psalen}Cu]$ (vs. SCE, CH_2Cl_2)

Une telle valeur est inférieure de 0,15 V à celle obtenue par l'équipe de F. Thomas sur le complexe de cuivre portant le ligand salen analogue.⁴⁸ Ceci confirme, comme dans le cas du nickel ou encore pour les complexes de cuivre du ligand L^{Ph} (Chapitre 2), que les ligands iminophosphoranes facilitent l'oxydation des métaux.

2. Oxydation du complexe de cuivre(II)

Les résultats de la voltammétrie cyclique montre que l'oxydation chimique du complexe $[L^{Psalen}Cu]$ est possible par des sels d'argent. L'ajout d'un équivalent de $AgSbF_6$ à une solution verte du complexe dans le THF conduit presque immédiatement à une teinte violette foncée et la formation de colloïdes d'argent métallique (Schéma 223).



Le complexe peut alors être isolé sous la forme d'une poudre violette avec un rendement de 85 %. Une solution concentrée du complexe dans le dichlorométhane deutéré révèle alors une espèce diamagnétique par RMN $^{31}P\{^1H\}$ et 1H . Des cristaux de ce complexe ont pu être obtenus et leur analyse par diffraction des rayons X confirme l'oxydation du complexe par la présence d'un contre-ion SbF_6^- (Figure 91). En première approche, cette structure est très similaire à celle de $[L^{Psalen}Cu]$ en avec une géométrie plan-carrée autour de l'atome du cuivre.

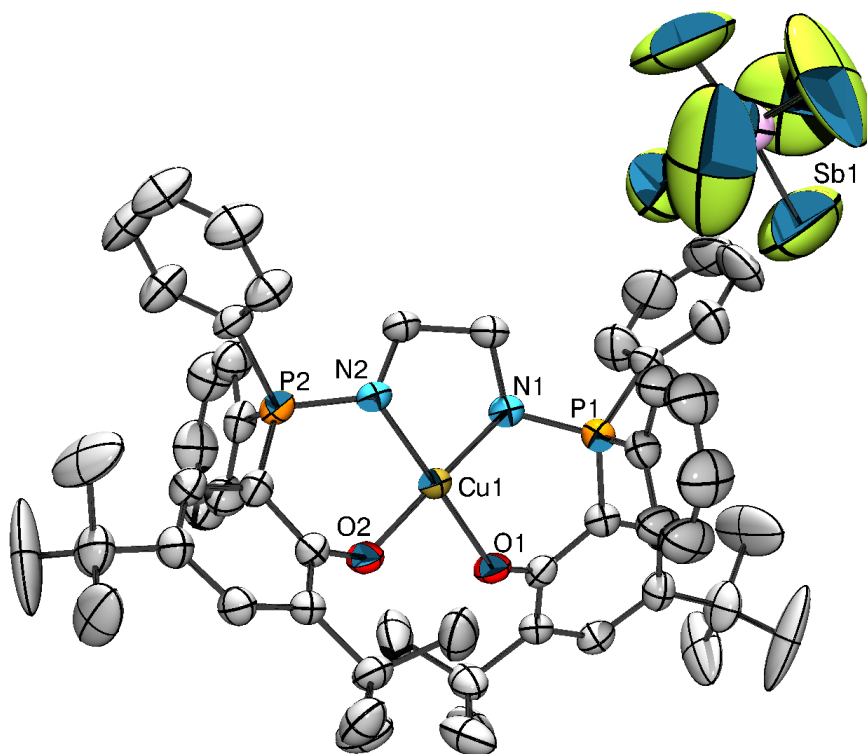


Figure 91 - ORTEP de $[L^{Psalen}Cu]SbF_6$ – Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : N1-P1 1,645(4), N2-P2 1,656(4), N1-Cu1 1,891(4), N2-Cu2 1,891(3), O1-Cu1 1,861(3) O2-Cu1 1,859(3) ; N1-Cu1-O2 178,7(1), N2-Cu1-O1 178,9(2), N1-Cu1-O1 93,8(1), N2-Cu1-O2 94,3(1), O1-Cu1-O2 85,0(1), N1-Cu1-N2 86,9(1).

Par la suite, une analyse plus poussée met tout d'abord en évidence une différence de géométrie entre le complexe neutre et le complexe oxydé. En effet dans le complexe neutre, la géométrie autour du cuivre n'est pas parfaitement plane (D_{2d} approché). À l'inverse, dans le complexe oxydé, la géométrie est plan-carrée (D_{4h} approché) comme mis en évidence à la Figure 92. Cette déformation s'observe aussi par l'écart des atomes coordinants au plan moyen de coordination qui est de 0,011 Å dans le complexe oxydé et de 0,134 Å dans le complexe de cuivre(II).

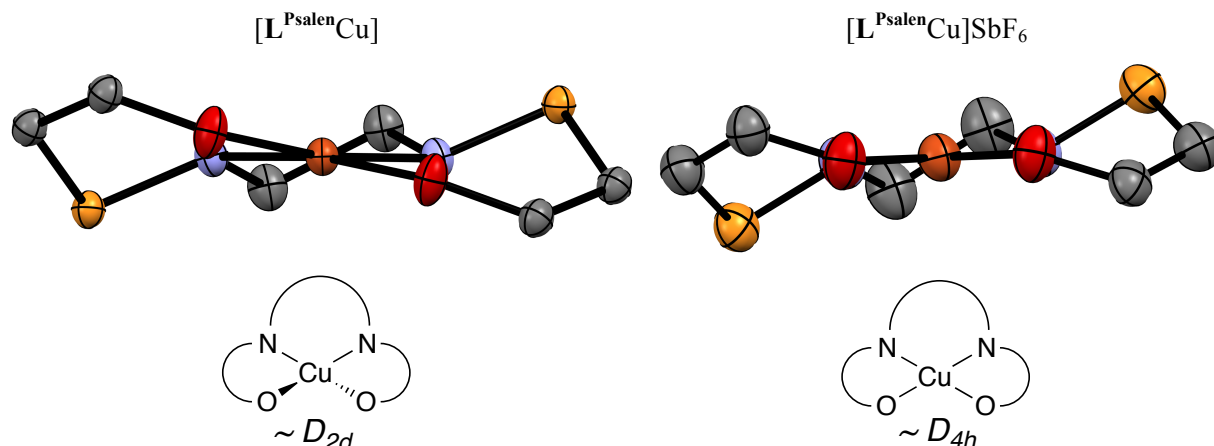


Figure 92 - Comparaison des géométries autour du cuivre

D'après les travaux de P. Frank⁴⁹ sur les complexes tetra- et penta-aqua de cuivre(II), cette déformation vers une géométrie D_{2d} est typique de complexe de cuivre(II) (d^9) et est une extension de l'effet Jahn-Teller. À l'inverse, la géométrie D_{4h} est caractéristique des composés en configuration d^8 .

Les longueurs de liaisons varient notablement entre les deux structures. Les éléments marquants sont résumés dans le Tableau 11.

Tableau 11 - Modifications des longueurs de liaisons lors de l'oxydation

Liaisons (Å)	[L ^{Psalen} Cu]	[L ^{Psalen} Cu]SbF ₆		Δ (%)
N=P	1,608(1)	1,645(4)	1,656(4)	+ 0,043 (+ 2,6)
P-C (moy)	1,799	1,789	1,789	- 0,01 (- 0,6)
N-Cu	1,958(1)	1,891(4)	1,891(3)	- 0,067 (- 3,5)
O-Cu	1,917(1)	1,861(3)	1,859(3)	- 0,057 (- 3,1)

Une nette augmentation de la liaison iminophosphorane est observée lors de l'oxydation (+ 2,6 %), celle-ci s'accompagne d'une légère diminution (en moyenne) des longueurs de liaison du phosphore à ses substituants. Ces deux éléments sont en accord avec une augmentation de la donation des iminophosphoranes (lors de l'oxydation) diminuant l'interaction d'hyperconjugaison négative et augmentant la longueur de liaison. L'hyperconjugaison négative diminuant, la donation vers les orbitales $\sigma^*(P-C)$ diminue et conduit à la contraction de ces liaisons.

Dans la sphère de coordination du cuivre, aucune dissymétrie n'est observée comme dans l'exemple du nickel (axe court/long),⁸ mais une contraction assez marquée (- 3,5 % pour les liaisons iminophosphorane-cuivre et - 3,1 % pour les liaisons phénolate-cuivre) est mise en évidence. Ces

diminutions sont en accord avec l'augmentation de la donation observé pour les fonctions iminophosphoranes.

3. Conclusions

L'ensemble des éléments recueillis (diamagnétisme de $[\text{L}^{\text{Psalen}}\text{Cu}]\text{SbF}_6$, passage D_{2d} à D_{4h} , contraction de la sphère de coordination, augmentation des liaisons N=P) suggèrent fortement une oxydation du cuivre vers un état trivalent et non pas vers un radical centré sur le ligand comme pour les ligands salen. Des calculs DFT en cours devraient permettre de conclure définitivement sur ce point.

IV. Complexes de ligands phosphasalen à cœur pyridine

À la suite des études sur les ligands phosphasalen dans notre laboratoire et dans la continuité des travaux sur les ligands à cœur pyridine au cours de cette thèse, la synthèse et la coordination d'un analogue du ligand L^{Ph} comportant des fonctions phénolates a été entreprise.

1. Synthèse du ligand

En 2011 et en parallèle des travaux de notre laboratoire, P. L. Diaconescu a décrit la synthèse d'un ligand phosphasalen ponté par un ferrocène (Schéma 224).⁵⁰ Pour ce faire, ce groupe s'est appuyé sur la réaction de Staudinger contrairement aux travaux de notre laboratoire qui utilisent sur la réaction de Kirsanov.^{4,6,8}

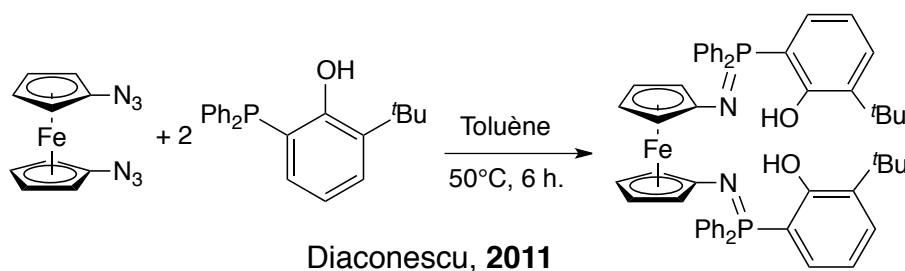


Schéma 224 - Synthèse d'un ligand phosphasalen par la réaction de Staudinger

Pour la synthèse d'un ligand phosphasalen similaire à L^{Ph} , l'usage de la réaction de Staudinger semble préférable, en effet le diazoture nécessaire s'est avéré stable et non explosif. Ainsi sa réaction avec 2 équivalents du phosphinophénol **8** dans l'éther conduit rapidement à un dégagement de diazote (Schéma 225). Après 3 heures d'agitation, l'analyse par RMN $^{31}P\{^1H\}$ *in-situ* met en évidence la disparition du signal de la phosphine **8** et l'apparition d'un signal à 36,5 ppm. Le composé $L^{PyPsalen}H_2$ peut alors être isolé sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 89 %.

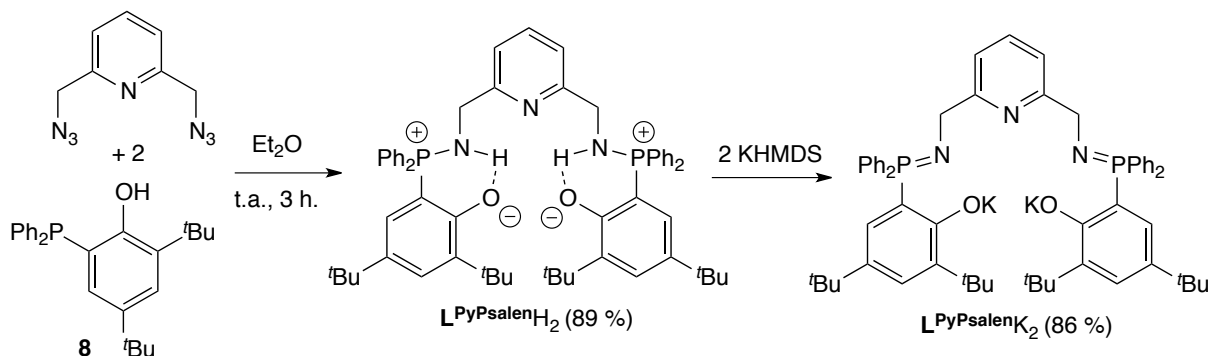


Schéma 225 - Synthèse du ligand $L^{Psalen}K_2$

Malgré la similarité de la synthèse de $\mathbf{L}^{\text{PyPsalen}}\text{H}_2$ avec celle du ligand de P. L. Diaconescu (Schéma 224), le déplacement chimique phosphore observé pour $\mathbf{L}^{\text{PyPsalen}}\text{H}_2$ ne semble pas vraiment en accord avec la formation d'un iminophosphorane mais plus d'un aminophosphonium. Ceci est confirmé par le spectre RMN ^1H (C_6D_6) du composé qui révèle notamment un doublet de doublet ($^2J_{\text{PH}} = 16,0$ Hz et $^3J_{\text{HH}} = 2,5$ Hz) à 6,38 ppm, typique du proton d'un aminophosphonium. Le reste des paramètres spectroscopiques est en accord avec la formation d'un dizwittérion comme représenté au Schéma 225. Cette structure a pu être confirmée par l'obtention de monocristaux de ce pré-ligand en mettant en évidence une liaison hydrogène intramoléculaire entre l'aminophosphonium et le phénolate (Figure 93).

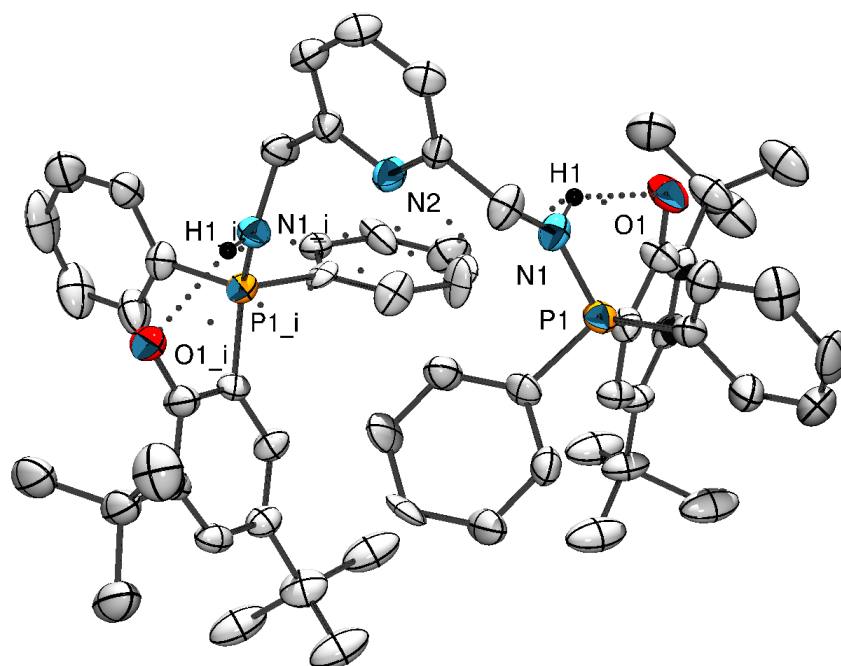


Figure 93 - ORTEP de $\mathbf{L}^{\text{PyPsalen}}\text{H}_2$ – Les atomes d'hydrogènes sauf H1 ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : N1-P1 1,617(5), N1-H1 0,85(7), H1-O1 2,07(7) ; P1-N1-C4 127,2(4), P1-N1-H1 110(5), N1-H1-O1 135(6).

L'analyse cristallographique met en évidence un axe C_2 , la liaison azote-phosphore N1-P1 est de 1,617(5) Å, une longueur légèrement inférieure à celle observée en moyenne pour les aminophosphoniums dans la CCDC (1,627 Å). Ceci semble indiquer un caractère de simple liaison affaibli par la formation de la liaison hydrogène intramoléculaire. L'atome d'hydrogène H1 peut d'ailleurs être localisé avec une précision faible mais confirmant sa proximité avec l'azote (H1-N1 0,85(7) Å) et donc la nature d'aminophosphonium de $\mathbf{L}^{\text{PyPsalen}}\text{H}_2$ aussi bien en solution qu'à l'état solide.

En comparaison avec l'exemple de P. L. Diaconescu,⁵⁰ ceci souligne la plus grande basicité des alkyles-iminophosphoranes comparée aux dérivés aromatique, puisqu'ils sont par exemple capables de déprotoner un phénol comme dans ce cas.

Le ligand iminophosphorane $\mathbf{L}^{\text{PyPsalen}}\text{K}_2$ peut ensuite être obtenu avec un rendement de 82 % par déprotonation par deux équivalents de KHMDs révélant un signal à 25,2 ppm par RMN du phosphore (27,1 ppm pour l'analogue ferrocényle⁵⁰) mais la déprotonation étant quantitative et

l'aminophosphonium $L^{PyPsalen}H_2$ étant plus stable vis-à-vis de l'humidité, il semble plus pratique de former le ligand *in-situ* avant coordination.

2. Coordination aux métaux de transition

La coordination de ce nouveau ligand pentadente a été menée avec les dibromures de cobalt et de fer. Ainsi la déprotonation *in-situ* suivi de l'ajout du précurseur métallique conduit très rapidement à la formation de solutions rose et rouge, respectivement pour le cobalt et le fer. Ceci s'accompagne de la formation d'un précipité blanc de bromure de potassium et l'absence de signaux par RMN $^{31}P\{^1H\}$ suggérant une réaction totale donnant lieu à la formation de complexes paramagnétiques dans les deux cas (Schéma 226).

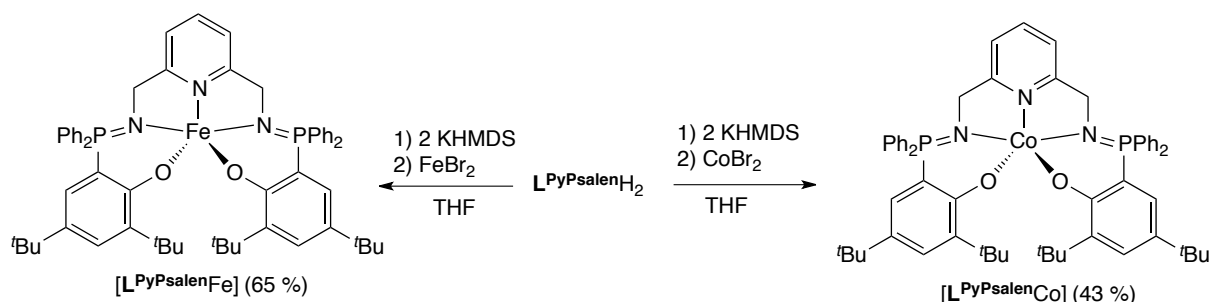


Schéma 226 - Synthèse de complexes de cobalt et de fer du ligand $L^{PyPsalen}$

Les complexes peuvent ensuite être isolés avec des rendements de 43 et 65 % pour les complexes de cobalt et de fer respectivement. Ces rendements modérés s'expliquent par la solubilité partielle des deux complexes dans l'éther de pétrole, nécessaire pour retirer l'amine formée ($HN(TMS)_2$) après déprotonation. L'analyse élémentaire est en accord dans les deux cas avec la formation des produits $[L^{PyPsalen}Co]$ et $[L^{PyPsalen}Fe]$. Mais la RMN ne permet de conclure à la géométrie des espèces en solution, il a donc été nécessaire d'obtenir des cristaux afin de déterminer la structure à l'état solide.

Dans le cas du complexe de cobalt, des fines aiguilles roses sont obtenues par diffusion gazeuse de pentane dans une solution du complexe dans le THF. L'analyse de ceux-ci par diffraction des rayons X met en évidence la coordination du ligand en mode pentadente comme représenté à la Figure 94. La géométrie autour de l'atome de cobalt s'apparente à une bipyramide trigonale. La base est formée par les atomes O1, O2 et N3 et les sommets par les atomes d'azote des iminophosphoranes. Ainsi les plans (N1,N2,N3) et (N3,O1,O2) sont presque orthogonaux ($84,2^\circ$). Ce positionnement des phénolates en position apicale est rendu possible par une torsion des liaisons iminophosphoranes formant des angles dièdres par rapport à la pyridine centrale d'environ 55° . Ces déformations sont à rapprocher de celles observées dans les complexes de ruthénium des ligands non-symétriques L^1 et L^2 (Chapitre 4).

Enfin, cette structure met en évidence une chiralité hélicoïdale imposée par l'enroulement du ligand autour du cobalt. En l'absence de source chirale, le complexe est bien sûr obtenu sous forme

racémique. Des calculs DFT devraient permettre de déterminer si cette hélicité est maintenue en solution ou s'inverse facilement.

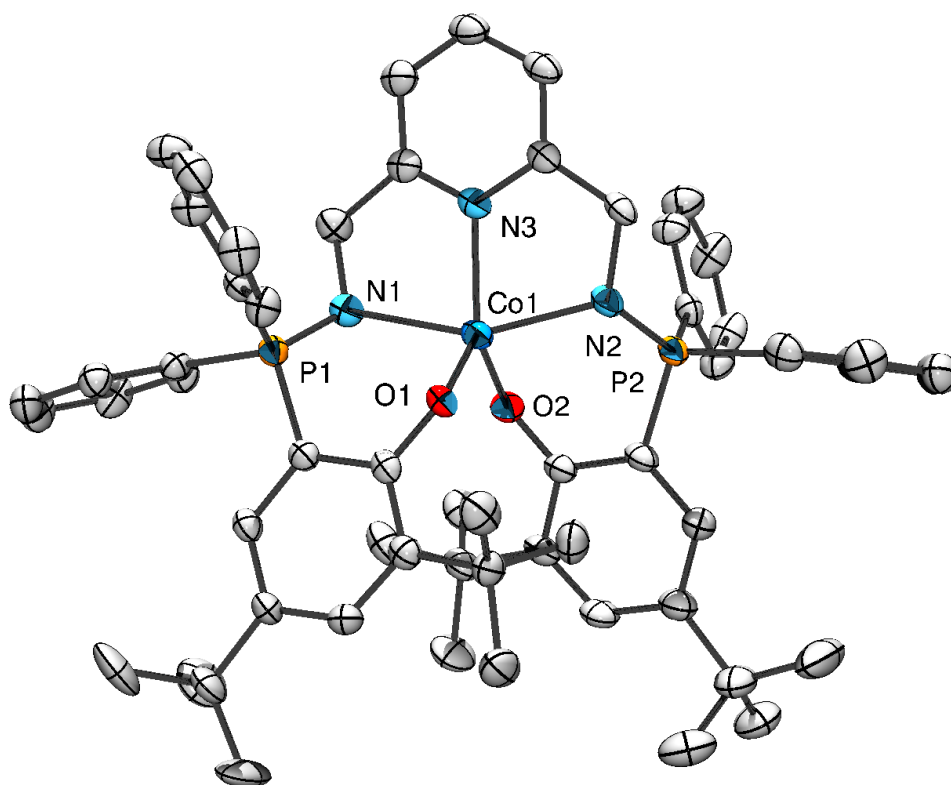


Figure 94 - ORTEP de $[L^{PyPsalen}Co]$ – Une molécule de THF co-cristallisée et les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : N1-P1 1,585(4), N2-P2 1,586(3), N1-Co1 2,145(4), N2-Co1 2,116(4), N3-Co1 2,068(3), O1-Co1 2,002(3), O2-Co1 1,999(3) ; N1-Co1-N2 155,1(1), O1-Co1-O2 114,0(1), O1-Co1-N3 124,9(1), O2-Co1-N3 120,9(1), N1-Co1-N3 77,6(1), N2-Co1-N3 77,6(1), N1-Co1-O1 91,7(1), N1-Co1-O2 98,7(1), N2-Co1-O1 104,3(1), N2-Co1-O2 92,1(1).

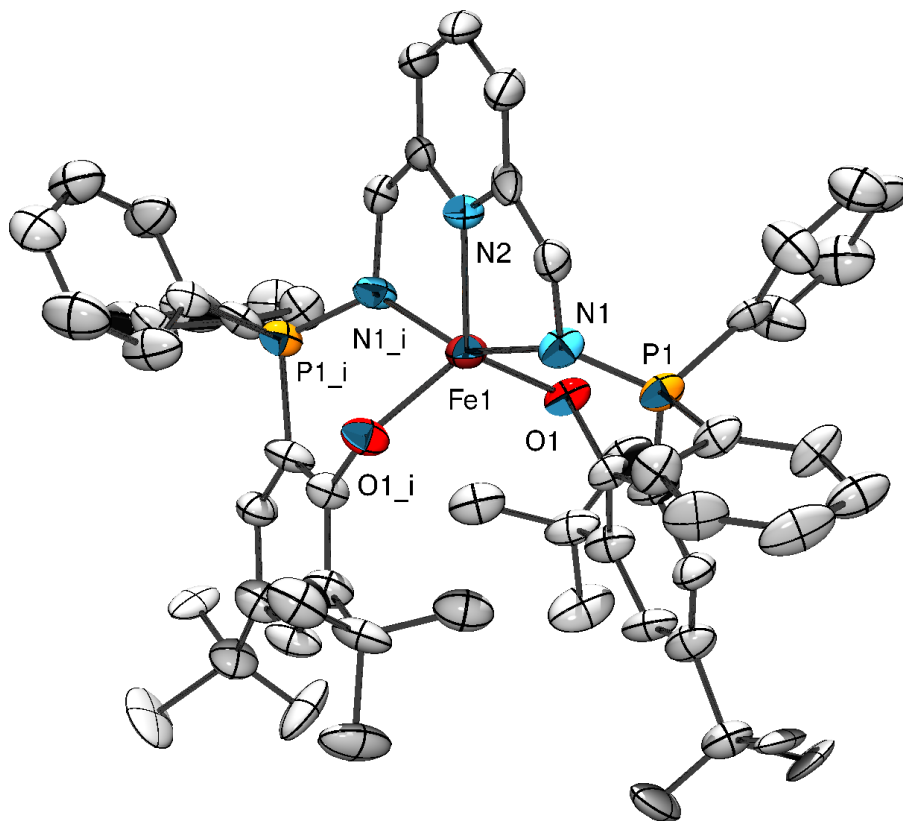


Figure 95 - ORTEP de $[L^{PyPsalen}Fe]$ – Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : N1-P1 1,588(8), N1-Fe1 2,148(7), N2-Fe1 2,11(1), O1-Fe1 2,017(6) ; N1-Fe1-N1i 153,9(4), O1-Fe1-O1i 120,8(3), O1-Fe1-N2 119,6(2), N1-Fe1-N2 76,9(2), N1-Fe1-O1 89,2(3).

Dans le cas du complexe de fer $[L^{PyPsalen}Fe]$, des monocristaux rouges sous forme d'aiguilles très fines ont pu être obtenus. Malgré la faible qualité des données, la structure cristallographique du complexe peut être déterminée. Celle-ci présente cette fois un axe de symétrie C_2 interne mais est en tout point similaire à celle de $[L^{PyPsalen}Co]$ en terme de géométrie et de longueurs de liaison.

3. Coordination à l'uranium

La chimie de coordination du $L^{PyPsalen}$ avec les métaux de transition a mis en évidence que ce ligand possède un angle de morsure relativement large et s'adapte au faible rayon atomique en venant positionner les fonctions phénolates en position apicale. Les ligands L^{Ph} et L^{Cy} ayant été coordonnés avec succès à l'uranium, la coordination du ligand $L^{PyPsalen}$, possédant en outre deux fonctions anioniques, a été menée avec ce métal.

L'ajout du précurseur $[UI_3(THF)_4]$ à une solution du ligand déprotoné *in-situ* conduit rapidement à la formation d'une solution brune et d'un précipité d'iodure de potassium. Une poudre jaune est ensuite obtenue après traitement du filtrat. Son analyse par RMN du proton met en évidence un produit de symétrie apparente C_2 en solution. Pourtant la gamme de déplacement chimique ne semble pas en accord avec un complexe d'uranium trivalent et indique une oxydation vers un complexe d'uranium(IV). Ceci semble être confirmé lors de l'ajout d'un goutte de dichlorométhane à ce complexe, qui ne conduit à aucun changement (les complexes d'uranium(III) sont généralement

oxydés par le dichlorométhane⁵¹). Ces éléments laissent penser à la formation d'un complexe $[L^{PyPsalen}U_2]$ tel que décrit au Schéma 227 avec un rendement de 42 %.

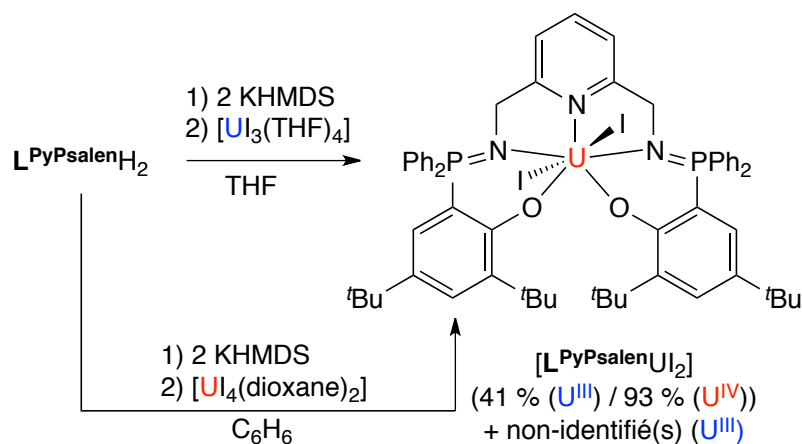


Schéma 227 - Synthèse d'un complexe d'uranium(IV)

Afin de confirmer la formation de ce complexe, le ligand $L^{PyPsalen}$ a été coordonné au précurseur d'uranium(IV) $[U_4(dioxane)_2]$. Dans ce cas, une poudre jaune est obtenue avec un bien meilleur rendement de 93 %. Ce complexe présente les mêmes paramètres spectroscopiques que le complexe obtenu à partir de l'uranium(III).

Pour confirmer sans ambiguïté le degré d'oxydation de l'uranium dans ce complexe, des mesures de magnétisme ont été réalisées. Les résultats de la série de mesure par un SQUID sont présentés à la Figure 96.

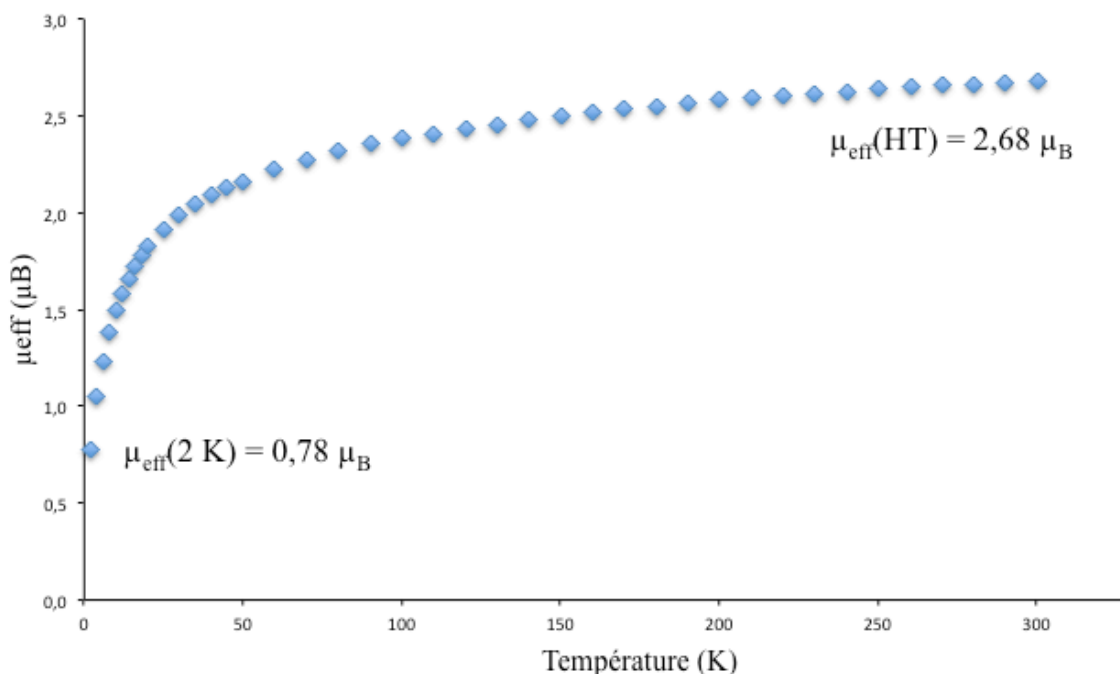


Figure 96 - Moment magnétique effectif du complexe $[L^{PyPsalen}U_2]$ en fonction de la température

Ceux-ci mettent en évidence un comportement typique d'un complexe d'uranium(IV) : le moment magnétique du complexe tend rapidement vers zéro à basse température.^{51,52} En effet, la configuration f^2 de l'uranium conduit à un état fondamental diamagnétique.

Finalement la géométrie du complexe $[\text{L}^{\text{PyPsalen}}\text{UI}_2]$ a pu être confirmée indirectement par la synthèse du composé analogue $[\text{L}^{\text{PyPsalen}}\text{UCl}_2]$ à partir de UCl_4 . Dans ce cas, des monocristaux de très faible qualité ont été obtenus, leurs analyses a seulement permis de confirmer la connectivité du complexe telle qu'anticipée.

En conclusion, le ligand $\text{L}^{\text{PyPsalen}}$ réagit avec l'uranium trivalent pour former un complexe d'uranium(IV) dans un rendement très moyen (41 %) ainsi que de(s) produit(s) non-identifié(s). Ceci a pu être confirmé par la synthèse alternative de ce complexe à partir d'un précurseur d'uranium(IV). Le mécanisme exact de la formation de $[\text{L}^{\text{PyPsalen}}\text{UI}_2]$ à partir de $[\text{UI}_3(\text{THF})_4]$ n'a pas pu être déterminé mais doit sans doute s'effectuer par un transfert électronique vers le ligand suivi de la captation d'un iodure pour former le complexe final. Pour autant il est très difficile de conclure sans expérience supplémentaire.

Ces résultats montrent que le ligand $\text{L}^{\text{PyPsalen}}$ ne parvient pas à stabiliser l'uranium de basse valence, c'est pourquoi sa coordination a été conduite avec un atome d'uranium oxydé (Figure 97).

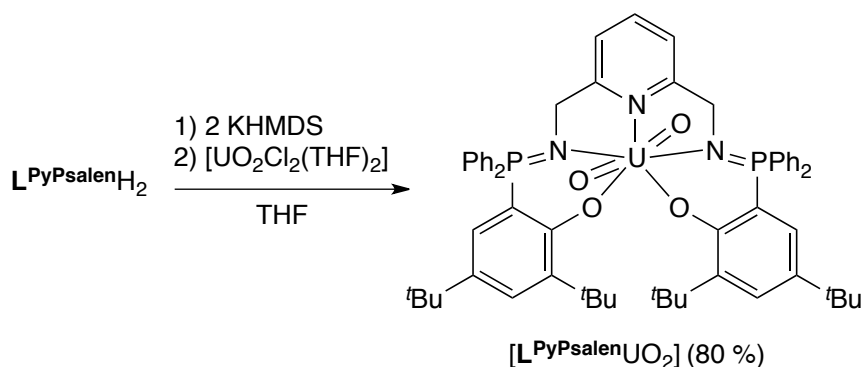


Figure 97 - Synthèse d'un complexe d'uranyle

Ainsi la réaction entre le ligand $\text{L}^{\text{PyPsalen}}$ et le précurseur d'uranyle $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2]$ conduit rapidement à la formation d'une solution rouge/orange et d'un précipité blanc de chlorure de potassium. La RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ met en évidence la formation d'un complexe diamagnétique caractérisé par un singulet à 34,3 ppm. La RMN du proton montre le déblindage des protons benzyliques caractérisés par un doublet ($^3J_{\text{PH}} = 8,5 \text{ Hz}$) à 5,30 ppm ($\delta_{\text{H}} = 4,53 \text{ ppm}$ (d, $^3J_{\text{PH}} = 21,7 \text{ Hz}$) pour $\text{L}^{\text{PyPsalen}}\text{K}_2$). La RMN du carbone et l'analyse élémentaire permettent de confirmer la formation d'un complexe d'uranyle de symétrie C_{2v} en solution tel que décrit à la Figure 97.

L'obtention de monocristaux de ce complexe par diffusion gazeuse de pentane à une solution du complexe dans le benzène a permis de confirmer cette structure à l'état solide (Figure 98).

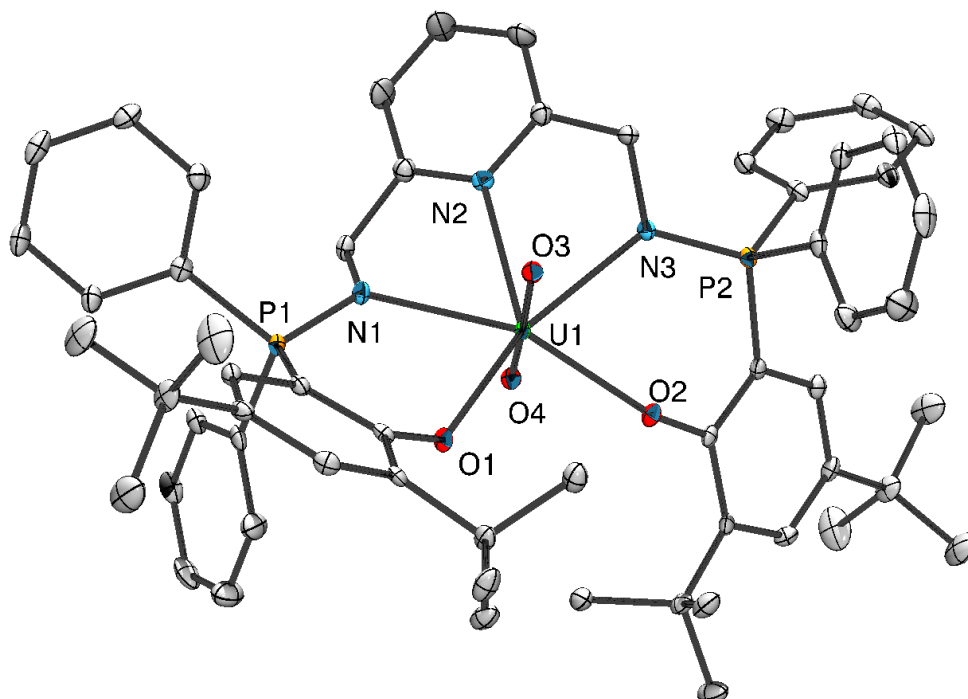


Figure 98 - ORTEP de $[L^{PyPsalen}UO_2]$ – Deux molécules de benzène et les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : N1-P1 1,602(3), N3-P2 1,600(3), N1-U1 2,501(3), N3-U1 2,502(3), O1-U1 2,308(2), O2-U1 2,306(3), N2-U1 2,593(2), O3-U1 1,782(2), O4-U1 1,781(2) ; O3-U1-O4 175,8(1), N1-U1-N3 123,6(1), N1-U1-O2 159,76(9), N3-U1-O1 159,73(9), O1-U1-N1 74,38(9), N1-U1-N2 61,84(9), N2-U1-O3 88,0(1), N1-U1-O3 94,3(1), O1-U1-O3 85,79(9).

Cette structure cristallographique met en évidence un cation uranyle ($O3-U1-O4$ 175,8(1)°) coordonné par le ligand $L^{PyPsalen}$. Contrairement aux complexes de cobalt et de fer, les différents atomes coordinants se trouvent presque inscrits dans un plan : les fonctions phénolates s'écartent ainsi d'environ 0,29 Å du plan moyen (N1,N2,N3,O1,O2), les azotes des iminophosphoranes sont à une distance d'environ 0,22 Å par rapport à ce même plan quand l'azote de pyridine et l'uranium y sont inclus. Cette planéarisation de la sphère de coordination induit une torsion autour des liaisons benzyliques pour accommoder l'accroissement du rayon atomique du métal. Ainsi l'axe de l'uranyle coupe celui formé par la pyridine centrale avec un angle de 60,6°, cette déformation est mise en évidence à la Figure 99. Ainsi le complexe comporte également un caractère hélicoïdal comme les complexes $[L^{PyPsalen}Co]$ et $[L^{PyPsalen}Fe]$ mais la symétrie observée en solution suggère que l'accroissement du rayon métallique rend le complexe dynamique en solution.

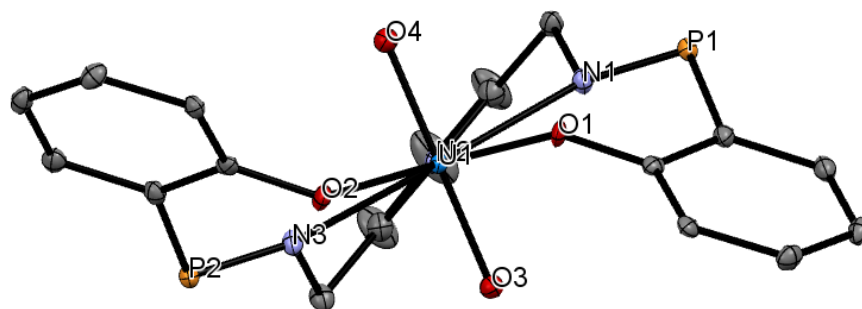


Figure 99 - Vue du complexe $[L^{PyPsalen}UO_2]$ suivant l'axe U1-N2

Les ligands salen ont largement été étudiés avec le cation uranyle.⁵³ En particulier les travaux du groupe de M. Mazzanti⁵⁴⁻⁶⁰ ont mis en évidence que la réduction de complexes salen-uranyle par

des métaux alcalins ou des métaux de transition conduisait à la formation d'espèces monomériques, de clusters (hétéro)polymétalliques ou de polymères de coordination. Ces espèces présentent généralement des propriétés magnétiques très intéressantes, comme par exemple « la roue » d'uranium(V) et de manganèse(II) présentée au Schéma 228 qui montre des propriétés de molécule aimant.⁵⁶

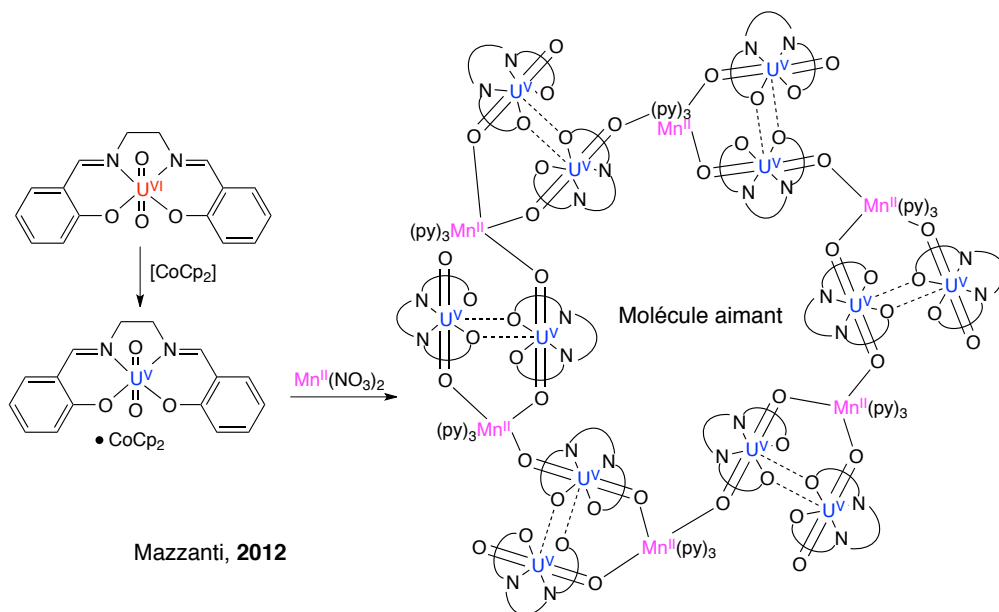


Schéma 228 - Synthèse d'une roue hétéro-polymétallique d'uranium et de manganèse

De façon générale, il existe désormais un grand nombre de clusters comportant des métaux de transition (principalement de la première période) en interaction avec des lanthanides⁶¹ (3d-4f) ou des actinides^{62,63} (3d-5f) présentant des propriétés magnétiques inusuelles. Pourtant il n'existe que peu d'exemples de clusters comportant un actinide et un lanthanide (56 structures dans la CCDC) et encore moins présentant une interaction directe (par 1 ou 2 liaison(s)) entre les deux éléments-f.^{64,65} De plus, le magnétisme de telles espèces a été peu étudié, mis à part par le groupe de P. L. Arnold.^{66,67} Cette équipe a ainsi publié les travaux séminaux sur ce sujet et mis en évidence que la réduction de l'uranyle pouvait être réalisée directement par un lanthanide divalent (Schéma 229).⁶⁶

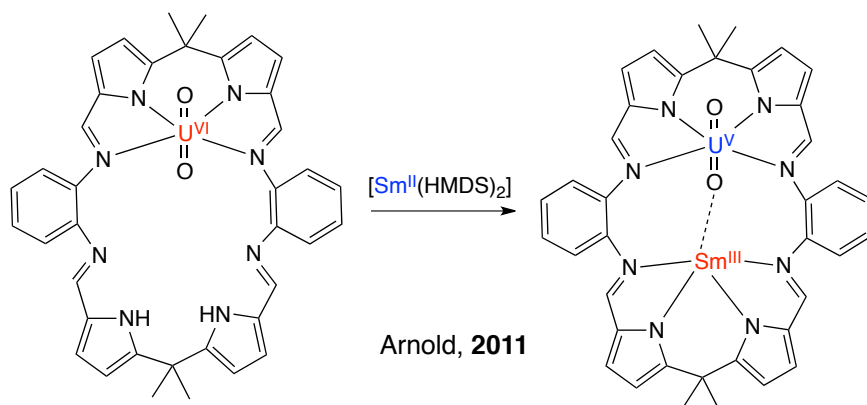


Schéma 229 - Réduction d'un cation uranyle par un lanthanide divalent

À la suite de cette analyse de la littérature, des tentatives de réduction du complexe $[L^{PyPsalen}UO_2]$ ont été entreprises. Tout d'abord la réduction par le cobaltocène ne conduit à aucun

changement (Schéma 230). Ceci met encore en évidence la forte différence entre les ligands phosphasalens et salens : les premiers facilitent généralement l'oxydation mais rendent la réduction plus difficile par rapport aux derniers.

Enfin, dans la continuité des travaux P. L. Arnold entrepris avec le samarium divalent, une réduction par d'autres lanthanides divalents a été envisagée. Le dysprosium(III) est connu pour induire facilement des propriétés de molécule aimant, ainsi les tentatives de réduction du complexe $[L^{PyPsalen}UO_2]$ ont été réalisées à partir de diiodure de dysprosium mais aussi de thulium.

Dans les deux cas, l'ajout à -40°C de la solution fortement colorée du lanthanide divalent à la solution rouge du complexe d'uranyle conduit presque instantanément à une solution jaune pâle indiquant une oxydation du lanthanide (Schéma 230).

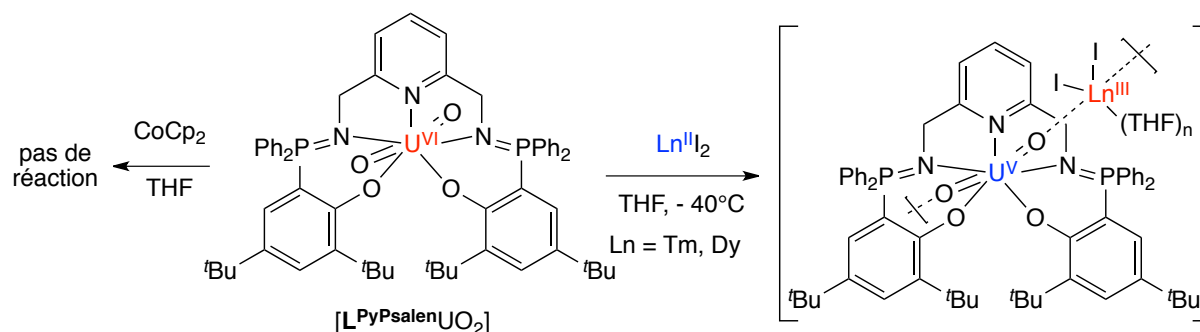


Schéma 230 - Tentatives de réduction par des métaux d ou f

Des poudres ont pu être isolées dans les deux cas et mettent en évidence des spectres protons fortement paramagnétiques qui semblent confirmer l'inclusion du lanthanide dans un complexe/cluster avec le complexe d'uranyle. Pour autant des cristaux n'ont pu être obtenus en temps voulu pour confirmer la formation d'un cluster ou d'un polymère de coordination comme supposé au Schéma 230.

V. Conclusions et perspectives

L'apport d'une fonction phénolate à un ligand iminophosphorane s'avère être encore une fois très intéressant. Dans le cas des ligands bidentes **2a-c**, des complexes de nickel(II) ont pu être exploités pour la dimérisation sélective de l'éthylène avec des résultats très convenables.³⁹ La poursuite des études autour du ligand tétradente phosphasalén avec le cuivre confirme qu'à l'instar de ses complexes de nickel, ce ligand possède une chimie très différente de celle des ligands salen lors de l'oxydation des complexes. Les travaux autour de ce ligand se poursuivent dans le cadre du doctorat d'Irene Mustieles-Marín, en particulier en étudiant l'influence des variations de l'espaceur entre les iminophosphoranes, de la substitution des phénolates ou encore la nature des substituants du phosphore.

Dans ce cadre, le nouveau ligand **L^{PyPsalen}** présente une géométrie très originale et une coordination pentadente permettant d'augmenter la spectre de coordination de ces ligands comme démontré avec l'uranium. Les complexes de fer et de cobalt de **L^{PyPsalen}** présentent une chiralité hélicoïdale assez marquée que l'on peut espérer conserver en solution. Néanmoins cette chiralité pourrait être renforcée par la synthèse d'un ligand possédant un substituant naphthalène (Schéma 231 - gauche).

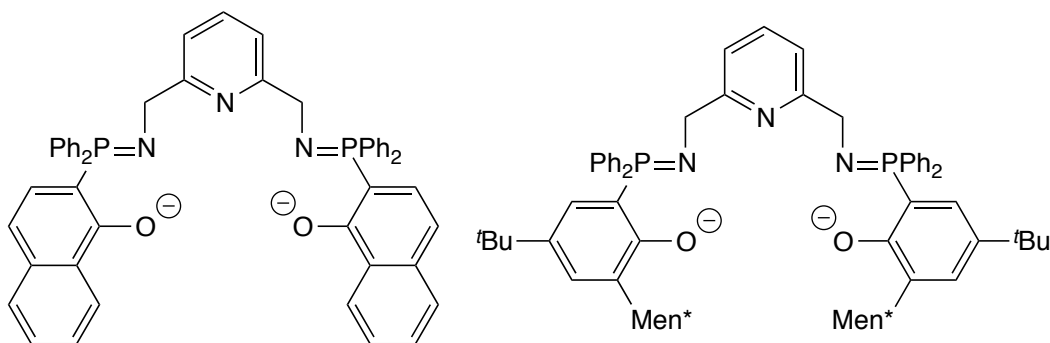


Schéma 231 - Ligands pouvant induire une chiralité hélicoïdale

Par ailleurs, l'introduction de substituants chiraux (comme le L-menthyle par exemple, Schéma 231 – droite) devrait conduire à la formation de diastérisomères lors de la coordination et donc à une possible séparation des deux hélices. Comme mis en évidence, dans les travaux de A. Marinetti et A. Voituriez,⁶⁸ ce type de complexes présentant une chiralité hélicoïdale commencent à trouver des applications très prometteuses. Dans le cas présent, et en tirant partie des propriétés des ligands phosphasalén vis-à-vis de l'oxydation, on pourrait imaginer la formation de complexes fer-oxo chiraux actifs pour des transformations telles que l'époxidation par exemple.

Enfin la caractérisation des complexes issus de la réduction de [**L^{PyPsalen}**UO₂] par des lanthanides divalents est toujours en cours et devrait certainement fournir des résultats intéressants si la formation d'un réseau ou d'un cluster est confirmée.

VI. Bibliographie

- (1) O'Reilly, M. E.; Veige, A. S. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43 (17), 6325–6369.
- (2) Cozzi, P. G. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33 (7), 410–421.
- (3) Yoon, T. P.; Jacobsen, E. N. *Science* **2003**, 299, 1691–1693.
- (4) Cao, T.-P.-A. Coordination chemistry and catalysis with mixed ligands associating iminophosphorane to thiolate or phenolate, Ecole Polytechnique, 2012.
- (5) Cao, T.-P.-A.; Labouille, S.; Auffrant, A.; Jean, Y.; Goff, X. F. L.; Floch, P. L. *Dalton Trans.* **2011**, 40 (39), 10029–10037.
- (6) Bakewell, C.; Cao, T.-P.-A.; Long, N.; Le Goff, X. F.; Auffrant, A.; Williams, C. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134 (51), 20577–20580.
- (7) Cao, T.-P.-A.; Buchard, A.; Le Goff, X. F.; Auffrant, A.; Williams, C. K. *Inorg. Chem.* **2012**, 51 (4), 2157–2169.
- (8) Cao, T.-P.-A.; Nocton, G.; Ricard, L.; Le Goff, X. F.; Auffrant, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53 (5), 1368–1372.
- (9) Forestière, A.; Olivier-Bourbigou, H.; Saussine, L. *Oil Gas Sci. Technol. - Rev. IFP* **2009**, 64 (6), 649–667.
- (10) McGuinness, D. S. *Chem. Rev.* **2011**, 111 (3), 2321–2341.
- (11) Dixon, J. T.; Green, M. J.; Hess, F. M.; Morgan, D. H. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689 (23), 3641–3668.
- (12) Chauvin, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45 (23), 3740–3747.
- (13) Suttill, J. A.; McGuinness, D. S. *Organometallics* **2012**, 31 (19), 7004–7010.
- (14) Keim, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52 (48), 12492–12496.
- (15) Skupinska, J. *Chem. Rev.* **1991**, 91 (4), 613–648.
- (16) Keim, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29 (3), 235–244.
- (17) Keim, W.; Kowaldt, F. H.; Goddard, R.; Krüger, C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17 (6), 466–467.
- (18) Gao, H.; Guo, W.; Bao, F.; Gui, G.; Zhang, J.; Zhu, F.; Wu, Q. *Organometallics* **2004**, 23 (26), 6273–6280.
- (19) Svejda, S. A.; Brookhart, M. *Organometallics* **1999**, 18 (1), 65–74.
- (20) Mukherjee, S.; Patel, B. A.; Bhaduri, S. *Organometallics* **2009**, 28 (10), 3074–3078.
- (21) Mora, G.; van Zutphen, S.; Klemps, C.; Ricard, L.; Jean, Y.; Le Floch, P. *Inorg. Chem.* **2007**, 46 (24), 10365–10371.
- (22) Speiser, F.; Braunstein, P.; Saussine, L. *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38 (10), 784–793.
- (23) Kermagoret, A.; Braunstein, P. *Organometallics* **2008**, 27 (1), 88–99.
- (24) Kuhn, P.; Sémeril, D.; Jeunesse, C.; Matt, D.; Neuburger, M.; Mota, A. *Chem. – Eur. J.* **2006**, 12 (20), 5210–5219.
- (25) Hicks, F. A.; Brookhart, M. *Organometallics* **2001**, 20 (15), 3217–3219.
- (26) Ulbrich, A. H. D. P. S.; Campedelli, R. R.; Milani, J. L. S.; Santos, J. H. Z. dos; Casagrande Jr., O. de L. *Appl. Catal. Gen.* **2013**, 453, 280–286.
- (27) LePichon, L.; Stephan, D. W.; Gao, X.; Wang, Q. *Organometallics* **2002**, 21 (7), 1362–1366.
- (28) Ghesner, I.; Fenwick, A.; Stephan, D. W. *Organometallics* **2006**, 25 (21), 4985–4995.
- (29) Spencer, L. P.; Altwer, R.; Wei, P.; Gelmini, L.; Gauld, J.; Stephan, D. W. *Organometallics* **2003**, 22 (19), 3841–3854.

- (30) Sauthier, M.; Leca, F.; Souza, R. F. de; Bernardo-Gusmão, K.; Queiroz, L. F. T.; Toupet, L.; Réau, R. *New J. Chem.* **2002**, 26 (5), 630–635.
- (31) Buchard, A.; Auffrant, A.; Klemps, C.; Vu-Do, L.; Boubekeur, L.; Goff, X. F. L.; Floch, P. L. *Chem. Commun.* **2007**, 1502–1504.
- (32) Vela, J.; Vaddadi, S.; Kingsley, S.; Flaschenriem, C. J.; Lachicotte, R. J.; Cundari, T. R.; Holland, P. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45 (10), 1607–1611.
- (33) Bellow, J. A.; Fang, D.; Kovacevic, N.; Martin, P. D.; Shearer, J.; Cisneros, G. A.; Groysman, S. *Chem. – Eur. J.* **2013**, 19 (37), 12225–12228.
- (34) Masuda, J. D.; Wei, P.; Stephan, D. W. *Dalton Trans.* **2003**, 3500–3505.
- (35) Wilke, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27 (1), 185–206.
- (36) Albahily, K.; Baldawi, D. Al-; Gambarotta, S.; Koç, E.; Duchateau, R. *Organometallics* **2008**, 27 (22), 5943–5947.
- (37) Weng, Z.; Teo, S.; Koh, L. L.; Hor, T. S. A. *Chem. Commun.* **2006**, 1319–1321.
- (38) Cossee, P. *J. Catal.* **1964**, 3 (1), 80–88.
- (39) Cheisson, T.; Cao, T.-P.-A.; Le Goff, X. F.; Auffrant, A. *Organometallics* **2014**, 33 (21), 6193–6199.
- (40) Radlauer, M. R.; Day, M. W.; Agapie, T. *Organometallics* **2012**, 31 (6), 2231–2243.
- (41) Wang, Y.; DuBois, J. L.; Hedman, B.; Hodgson, K. O.; Stack, T. D. P. *Science* **1998**, 279 (5350), 537–540.
- (42) Asami, K.; Tsukidate, K.; Iwatsuki, S.; Tani, F.; Karasawa, S.; Chiang, L.; Storr, T.; Thomas, F.; Shimazaki, Y. *Inorg. Chem.* **2012**, 51 (22), 12450–12461.
- (43) Evano, G.; Blanchard, N.; Toumi, M. *Chem. Rev.* **2008**, 108 (8), 3054–3131.
- (44) Bigot, A.; Williamson, A. E.; Gaunt, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133 (35), 13778–13781.
- (45) Holt, D.; Gaunt, M. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54 (27), 7857–7861.
- (46) Phipps, R. J.; Gaunt, M. J. *Science* **2009**, 323, 1593–1597.
- (47) Rousseaux, S.; Vrancken, E.; Campagne, J.-M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51 (44), 10934–10935.
- (48) Thomas, F.; Jarjayes, O.; Duboc, C.; Philouze, C.; Saint-Aman, E.; Pierre, J.-L. *Dalton Trans.* **2004**, 2662–2669.
- (49) Frank, P.; Benfatto, M.; Szilagyi, R. K.; Angelo, P. D'; Longa, S. D.; Hodgson, K. O. *Inorg. Chem.* **2005**, 44 (6), 1922–1933.
- (50) Broderick, E. M.; Thuy-Boun, P. S.; Guo, N.; Vogel, C. S.; Sutter, J.; Miller, J. T.; Meyer, K.; Diaconescu, P. L. *Inorg. Chem.* **2011**, 50 (7), 2870–2877.
- (51) Halter, D. P.; La Pierre, H. S.; Heinemann, F. W.; Meyer, K. *Inorg. Chem.* **2014**, 53 (16), 8418–8424.
- (52) Kindra, D. R.; Evans, W. J. *Chem. Rev.* **2014**, 114 (18), 8865–8882.
- (53) Sessler, J. L.; Melfi, P. J.; Pantos, G. D. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250 (7–8), 816–843.
- (54) Camp, C.; Chatelain, L.; Mougél, V.; Pécaut, J.; Mazzanti, M. *Inorg. Chem.* **2015**, 54 (12), 5774–5783.
- (55) Mougél, V.; Pécaut, J.; Mazzanti, M. *Chem. Commun.* **2011**, 48 (6), 868–870.
- (56) Mougél, V.; Chatelain, L.; Pécaut, J.; Caciuffo, R.; Colineau, E.; Griveau, J.-C.; Mazzanti, M. *Nat. Chem.* **2012**, 4 (12), 1011–1017.
- (57) Mougél, V.; Horeglad, P.; Nocton, G.; Pécaut, J.; Mazzanti, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48 (45), 8477–8480.
- (58) Mougél, V.; Horeglad, P.; Nocton, G.; Pécaut, J.; Mazzanti, M. *Chem. – Eur. J.* **2010**, 16 (48), 14365–14377.
- (59) Nocton, G.; Horeglad, P.; Vetere, V.; Pécaut, J.; Dubois, L.; Maldivi, P.; Edelstein, N. M.; Mazzanti, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132 (2), 495–508.

- (60) Chatelain, L.; Walsh, J. P. S.; Pécaut, J.; Tuna, F.; Mazzanti, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (49), 13434–13438.
- (61) Woodruff, D. N.; Winpenny, R. E. P.; Layfield, R. A. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (7), 5110–5148.
- (62) Meihaus, K. R.; Long, J. R. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (6), 2517–2528.
- (63) Liddle, S. T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (30), 8604–8641.
- (64) Volkringer, C.; Henry, N.; Grandjean, S.; Loiseau, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (2), 1275–1283.
- (65) Thuéry, P. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (3), 825–827.
- (66) Arnold, P. L.; Hollis, E.; White, F. J.; Magnani, N.; Caciuffo, R.; Love, J. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (4), 887–890.
- (67) Arnold, P. L.; Hollis, E.; Nichol, G. S.; Love, J. B.; Griveau, J.-C.; Caciuffo, R.; Magnani, N.; Maron, L.; Castro, L.; Yahia, A.; Odoh, S. O.; Schreckenbach, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (10), 3841–3854.
- (68) Aillard, P.; Voituriez, A.; Marinetti, A. *Dalton Trans.* **2014**, *43* (41), 15263–15278.

Partie Expérimentale

I. General considerations

Synthesis

Unless otherwise stated, all reactions were conducted under an atmosphere of dry nitrogen, or argon, using standard Schlenk and glovebox techniques. Solvents and reagents were obtained from commercial sources. Tetrahydrofuran, diethyl ether, toluene, dichloromethane and petroleum ether were dried with an MBraun MB-SPS 800 solvent purification system. Pentane and acetonitrile were distilled from CaH_2 , under dry nitrogen. When necessary, solvents were distilled from sodium/benzophenone under a dry atmosphere of nitrogen by vacuum transfer.

When necessary, chromatographic purification of products was accomplished using forced-flow chromatography on Geduran Silica Gel 60 40-63 mesh. Thin-layer chromatography (TLC) was performed on Merck 0.20 mm silica gel 60-F₂₅₄ plates. Visualization of the developed chromatogram was performed by UV (254 nm) and staining using potassium permanganate.

Metallic precursors $[\text{CrCl}_3(\text{THF})_3]$,¹ $[\text{YCl}_3(\text{THF})_{3.5}]$,² $[\text{RhCl}(\text{COE})_2]_2$,³ $[\text{NiBr}_2(\text{DME})]$,⁴ $[\text{CuBr}(\text{SEt}_2)]$,⁵ $[\text{CuBr}(\text{PPh}_3)_3]$,⁶ $[\text{PdMe}_2(\text{TMEDA})]$,⁷ $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$,⁸ $[\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3]$,⁹ $[\text{RuCl}_2(\text{nbd})(\text{py})_2]$,¹⁰ YbI_2 ,¹¹ $[\text{YbCp}^*_2(\text{OEt}_2)]$,¹¹ $[\text{Yb}(\text{tmp})_2(\text{THF})]$,¹² $[\text{UI}_3(\text{THF})_4]$,¹³ $[\text{UI}_4(\text{dioxane})_2]$ ¹⁴ and $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2]$ ¹⁵ were prepared following literature procedure.

Measurements

Nuclear magnetic resonance (NMR) spectra were recorded on a Bruker Av300 spectrometer operating at 300 MHz for ^1H , 116.6 MHz for ^7Li , 96.3 MHz for ^{11}B , 75.5 MHz for ^{13}C , 282.2 MHz for ^{19}F and 121.5 MHz for ^{31}P . Solvent peaks were used as internal references for ^1H and ^{13}C chemical shifts (ppm). ^{31}P peaks were referenced to external 85% H_3PO_4 . The following abbreviations are used: b, broad; s, singlet; d, doublet; t, triplet; q, quartet; m, multiplet; h, heptuplet; v, virtual. NMR spectra were analyzed using the MestReNova software.

MAS (Magic Angle Spinning) ^{31}P solid-state NMR experiments were recorded at room temperature on a Tecmag Apollo360 spectrometer using a CP/MAS Bruker probe. ^{31}P spectra (Larmor frequency: 145.77 MHz, spinning rotation: 15 kHz) were externally referenced to a solution of H_3PO_4 .

The electrochemical experiments were performed using a VERSATAT potentiostat/galvanostat electrode cell using a Au or carbon disk as working electrode, a Pt gauze as the counter electrode, and a reference electrode. Measurements were made with a concentration of about 3 mM. Tetrabutylammonium tetrafluoroborate salt served as electrolyte (concentration 0.12 M).

Gas Chromatography (GC) was performed on a Perichrom PR 2100 2317 Series gas chromatograph equipped with a split-mode, capillary injection system and flame ionization detectors using a SGE apolar ID-BP1 (25 m x 0.32 mm) column. Oligomerisation mixture were analyzed by GC using a Perichrom PR 2100 2317 Series gas chromatograph equipped with a HP PONA column (50 m x 0.2 mm x 0.5 μm), first calibrated with authentic samples (except in the case of butene, for which calibration was based upon the response factor of n-pentane).

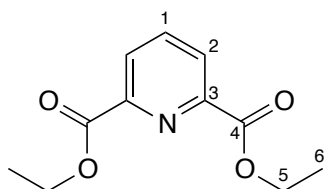
SQUID magnetization data of powdered samples were recorded with a SQUID magnetometer (Quantum Design) at 1 kOe between 2 and 300 K for all samples.

Elemental analyses were obtained from the London Metropolitan University (London, United-Kingdom) or from the Chair of Inorganic Chemistry at the University Erlangen-Nuremberg (Erlangen, Germany).

Mass spectrometry experiments were carried out in the positive mode with a QTOF Premier instrument equipped with a Z-spray electrospray source (Waters, Saint Quentin-en-Yvelines, France). Ion source parameters were adjusted as followed: the cone voltage (V_{cone}) was ranged from 20 to 80 V while the capillary voltage was set to 2.6 kV. Typical values for the other source parameters were 2 V for the extraction cone and 2.4 V for the ion guide. Source and desolvation temperatures were set to 80 °C and 250 °C, respectively. Nitrogen was used as both nebulizing and desolvation gas. Gas flows were ranged from 10 L.h⁻¹ to 100 L.h⁻¹. Solution was introduced at a rate of 10 µL.min⁻¹. For MS/MS analysis, argon was used as collision gas at a flow rate of 0.28 mL min⁻¹ corresponding to a pressure of ca. 4 10⁻³ mBar.

II. Second Chapter

- Compound 1 (CAS: 15658-60-3)



Formula: C₁₁H₁₃NO₄

Molecular weight: 223.23 g.mol⁻¹

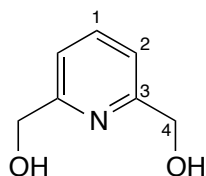
Aspect: White crystals

To a solution of 2,6-pyridinedicarboxylic acid **0** (20 g, 120 mmol) in 240 mL of ethanol at 0°C was added 20 mL of SOCl₂ slowly. The mixture was then refluxed for 5 hours and concentrated under vacuum. The resulting mixture was dissolved in 200 mL of Et₂O and basified with 200 mL of a saturated solution of Na₂CO₃. The organic layer was dried with MgSO₄ and concentrated under vacuum to yield **1** in 91% yield (24.24g).¹⁶

¹H (CDCl₃) δ 8.28 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H, H₂), 8.0 (t, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1H, H₁), 4.48 (q, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 4H, H₅), 1.45 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6H, H₆).

¹³C (CDCl₃) δ 164.8 (C₄), 148.8 (C₃), 138.3 (C₁), 127.9 (C₂), 62.5 (C₅), 14.4 (C₆).

- Compound 2 (CAS: 1195-59-1)



Formula: C₇H₉NO₂

Molecular weight: 139,15 g.mol⁻¹

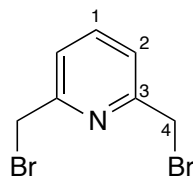
Aspect: White solid

To a solution of diester **1** (24.24 g, 110 mmol) in 350 mL of ethanol at 0°C was added 18 g. (475 mmol) of NaBH₄ by small portions. The mixture was then stirred for 2 hours at room temperature and refluxed for 3 additional hours and finally concentrated under vacuum. The resulting solid was dissolved in 250 mL of saturated K₂CO₃ and heated for 30 min at 60°C. The solution was then extracted with 5x100 mL of chloroform, dried over MgSO₄ and concentrated under vacuum to yield **1** in 74% yield (11.25 g, 81 mmol).¹⁶

¹H (CDCl₃) δ 7.70 (t, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H, H₁), 7.20 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H, H₂), 4.78 (s, 4H, H₄), 3.30 (bs, 1H, OH).

¹³C (CDCl₃) δ 158.5 (C₃), 137.6 (C₁), 119.3 (C₂), 64.5 (C₄).

• Compound **3a** (CAS: 7703-74-4)



Formula: C₇H₇Br₂N

Molecular weight: 264.95 g.mol⁻¹

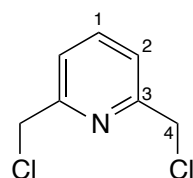
Aspect: Off-white solid

2,6-Dihydroxymethylpyridine **2** (3.48 g, 25 mmol) was dissolved in 50 mL of DMF. The flask was cooled to 0°C and PBr₃ (2.3 eq., 5.5 mL) was added dropwise under vigorous stirring. The ice bath was removed and the mixture was stirred overnight. 125 mL of water was slowly added to quench the reaction, the mixture was extracted with 3x125 mL of Et₂O, the combined organic layers were washed with 2x150 mL of water and 150 mL of brine, dried over MgSO₄ and evaporated to dryness to yield **3b** as an off-white solid (6.03 g, 91%).¹⁷

¹H (CDCl₃) δ 7.70 (t, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1H, H₁), 7.37 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H, H₂), 4.53 (s, 4H, H₄).

¹³C (CDCl₃) δ 156.8 (C₃), 138.3 (C₁), 122.4 (C₂), 33.6 (C₄).

• Compound **3b** (CAS: 3099-28-3)



Formula: C₇H₇Cl₂N

Molecular weight: 176.04 g.mol⁻¹

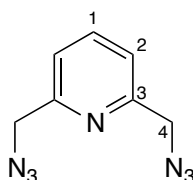
Aspect : White solid

SOCl₂ (25 mL) was cooled to 0°C, under a nitrogen stream **2** (5 g) was added by small portions over 10 minutes. The mixture was stirred at 0°C for 15 minutes and then refluxed (70°C) for 2 hours. After cooling to 0°C, 50 mL of toluene were added resulting in the precipitation of the chloropyridinium derivatives, this solid was filtered and washed with 2x50 mL of Et₂O. The solid was then suspended in 100 mL of saturated Na₂CO₃ and extracted with 3x50 mL of CH₂Cl₂. The organic layer was dried over MgSO₄ and subjected to rotary evaporation yielding 6.09 g of **3b** as a white solid.¹⁶

¹H (CDCl₃) δ 7.77 (t, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1H, H₁), 7.44 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H, H₂), 4.67 (s, 4H, H₄).

¹³C (CDCl₃) δ 156.5 (C₃), 138.3 (C₁), 122.2 (C₂), 46.6 (C₄).

• Compound **4** (CAS : 200489-04-9)



Formula: C₇H₇N₇

Molecular weight: 189.18 g.mol⁻¹

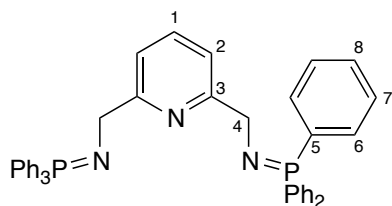
Aspect: Colorless to yellow oil

NaN₃ (0.813 g, 12.5 mmol) was dissolved in DMSO (25 mL), **3b** (1.33 g, 5 mmol) was added and the mixture was stirred overnight at room temperature. Water (25 mL) was added to quench the reaction, the mixture was then extracted with Et₂O (3x50 mL), the combined organic layers were washed with water (2x100 mL) and brine (100 mL), dried over MgSO₄ and evaporated to dryness to yield **4** as a clear yellow oil in quantitative yield (0.940 g, 99%). (Same procedure for **3a**)

¹H NMR (CDCl₃) δ 7.76 (t, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 1H, H₁), 7.30 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H, H₂), 4.48 (s, 4H, H₄).

¹³C NMR (CDCl₃) δ 155.9 (C₃), 138.0 (C₁), 121.1 (C₂), 55.4 (C₄).

• Compound L^{Ph}



Formula: $C_{43}H_{37}N_3P_2$

Molecular weight: $657.72 \text{ g.mol}^{-1}$

Aspect: White solid

In a Schlenk flask **4**, (1.40 g, 7.40 mmol) and PPh_3 (3.88 g, 14.8 mmol) were mixed in dry Et_2O (70 mL) inducing nitrogen evolution. The mixture was stirred overnight at room temperature (if necessary the Schlenk can be evacuated after few minutes to avoid over-pressure). The completeness of the reaction was verified by $^{31}P\{^1H\}$ NMR showing a singlet at 6.6 ppm for the bis(iminophosphorane). The reaction volume was reduced to about 15 mL resulting in the formation of a white precipitate which was filtrated under nitrogen, washed with pentane (2x30 mL) and dried under vacuum to yield L^{Ph} (4.23 g, 87%).

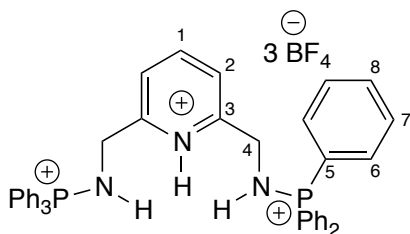
$^{31}P\{^1H\}$ NMR (CD_2Cl_2) δ 9.9 (s).

1H (CD_2Cl_2) δ 7.79-7.59 (m, 15H, H_{1+2+6}), 7.57-7.30 (m, 18H, H_{7+8}), 4.30 (d, $^3J_{PH} = 16.0 \text{ Hz}$, 4H, H_4).

^{13}C NMR (CD_2Cl_2) δ 164.4 (d, $^3J_{PC} = 23.5 \text{ Hz}$, C_3), 136.7 (C_1), 132.8 (d, $^2J_{PC} = 9.0 \text{ Hz}$, C_6), 132.4 (d, $^1J_{PC} = 95.5 \text{ Hz}$, C_5), 131.5 (d, $^4J_{PC} = 3.0 \text{ Hz}$, C_8), 128.7 (d, $^3J_{PC} = 11.5 \text{ Hz}$, C_7), 118.5 (C_2), 51.4 (d, $^2J_{PC} = 3.0 \text{ Hz}$, C_4).

Elemental analysis calculated for $C_{43}H_{37}N_3P_2$: C, 78.52; H, 5.67; N, 6.39. Found: C, 78.39; H, 5.74; N, 6.49.

• Compound $[H_3L^{Ph}](BF_4)_3$



Formula: $C_{43}H_{40}B_3F_{12}N_3P_2$

Molecular weight: $921.16 \text{ g.mol}^{-1}$

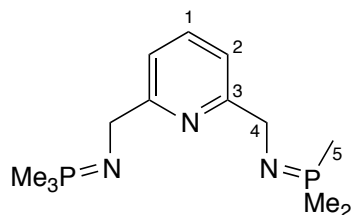
Aspect: White solid

In a round bottom flask, 329 mg of L^{Ph} (0.5 mmol) were dissolved in 20 mL of DCM and 10 mL of a 1 M solution of HBF_4 in water were added. The mixture was stirred for 5 minutes. The organic layer was separated and the aqueous layer extracted with 3x20 mL of DCM. The combined organic layers were dried over $MgSO_4$ and evaporated to dryness to yield $[H_3L^{Ph}](BF_4)_3$ as a white solid (46 mg, 10 %).

$^{31}P\{^1H\}$ NMR (CD_2Cl_2) δ 39.4 (s).

1H (CD_2Cl_2) δ 7.82-7.44 (m, 31H, $H_{1+6+7+8}$), 7.08 (d, $^3J_{PH} = 7.8 \text{ Hz}$, 2H, H_2), 6.06 (dt, $^2J_{PH} = 10.4 \text{ Hz}$, $^3J_{HH} = 6.7 \text{ Hz}$, 2H, P-NH), 4.29 (dd, $^3J_{PH} = 12.1 \text{ Hz}$, $^3J_{HH} = 6.7 \text{ Hz}$, 4H, H_4).

• Compound L^{Me}



Formula: $C_{13}H_{25}N_3P_2$

Molecular weight: $285,31 \text{ g.mol}^{-1}$

Aspect: Off-white solid

About 0.75 g (9.9 mmol, excess) of PMe_3 were added to a Schlenk flask and diluted with 10 mL of Et_2O , the flask was cooled to about -50°C and a solution of **4** in 10 mL of Et_2O (0.61 g, 3.22 mmol) was added dropwise. The mixture was stirred for 1 hour under a nitrogen stream. Upon warming the mixture turned to pink and finally almost colorless. The flask was finally closed and heated at 35°C for 1 extra hour. Then, solvent and excess PMe_3 were removed under high vacuum for 2 hours to deliver L^{Me} as a white powder in 93 % yield (850 mg).

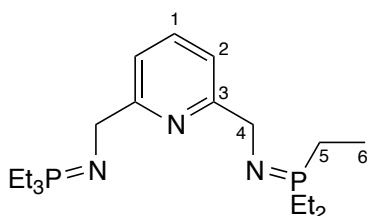
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ 8.8 (s).

^1H (C_6D_6) δ 7.83 (d, $^3J_{HH} = 7.6 \text{ Hz}$, 2H, H_2), 7.54 (t, $^3J_{HH} = 7.6 \text{ Hz}$, 1H, H_1), 4.89 (d, $^3J_{PH} = 24.7 \text{ Hz}$, 4H, H_4), 0.92 (d, $^2J_{PH} = 12.2 \text{ Hz}$, 18H, H_5).

^{13}C (C_6D_6) δ 165.6 (d, $^3J_{PC} = 16.4 \text{ Hz}$, C_3), 136.3 (s, C_1), 118.8 (s, C_2), 52.9 (d, $^2J_{PC} = 5.2 \text{ Hz}$, C_4), 16.1 (d, $^1J_{PC} = 65.2 \text{ Hz}$, C_5).

Elemental analysis calculated for $C_{13}H_{25}N_3P_2$: C, 54.73; H, 8.83; N, 14.73. Found: C, 54.61; H, 8.95; N, 14.76.

• Compound L^{Et}



Formula: $C_{19}H_{37}N_3P_2$

Molecular weight: $369.46 \text{ g.mol}^{-1}$

Aspect: Yellow deliquescent solid

To a Schlenk flask containing **4** (5.45 mmol, 1.03 g) was slowly (about 15 min.) added via cannula a solution of PEt_3 (2 equiv., 1.29 g, 10.9 mmol in 10 mL of petroleum ether). The reaction induced a strong nitrogen evolution (the flask should be open, under nitrogen flux) and turned pink. The flask was stirred for an extra hour. A singlet at 23.6 ppm in ^{31}P NMR indicated the completion of the reaction. Solvents were evaporated under vacuum, yielding a slightly pink powder, which was sonicated and dried again under vacuum. Upon standing the pink color (maybe caused by traces of the phosphazide) disappears to yield 1.29 g of L^{Et} (94%).

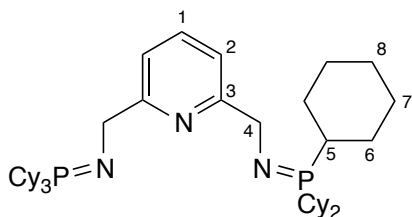
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (THF-d^8) δ 25.6 (s).

^1H (THF-d^8) δ 7.43 (s, 3H, H_{1+2} , H_1 and H_2 are magnetically equivalents, confirmed by HSQC), 4.22 (d, $^3J_{PH} = 19.7 \text{ Hz}$, 4H, H_4), 1.64 (dq, $^2J_{PH} = 11.5 \text{ Hz}$, $^3J_{HH} = 7.7 \text{ Hz}$, 12H, H_5), 1.05 (dt, $^4J_{PH} = 15.3 \text{ Hz}$, $^3J_{HH} = 7.7 \text{ Hz}$, 18H, H_6).

^{13}C (THF-d^8) δ 165.8 (d, $^3J_{PC} = 17.9 \text{ Hz}$, C_3), 135.6 (C_1), 118.2 (C_2), 52.1 (d, $^2J_{PC} = 4.5 \text{ Hz}$, C_4), 19.2 (d, $^1J_{PC} = 62.2 \text{ Hz}$, C_5), 6.5 (d, $^2J_{PC} = 4.5 \text{ Hz}$, C_6).

Elemental analysis calculated for $C_{19}H_{37}N_3P_2$: C, 61.77; H, 10.09; N, 11.37. Found: C, 61.64; H, 10.15; N, 11.47.

- Compound L^{Cy}

Formula: $C_{43}H_{73}N_3P_2$ Molecular weight: $694.01 \text{ g.mol}^{-1}$

Aspect: White solid

To a Schlenk flask containing **4** (5.71 mmol, 1.08 g) in Et_2O (20 mL) was added via cannula a solution of PCy_3 (2.1 equiv., 1.29 g, 12.0 mmol) in 50 mL of Et_2O and THF (v/v 4:1)). Evolution of nitrogen was not potent but the color changed to pink. The phosphazide intermediate was detected ($\delta_P = 33$ ppm). The reaction was stirred under a stream of nitrogen for 3 h, then closed and stirred overnight at room temperature. A white precipitate was formed and completion of the reaction was checked by NMR showing a broad singlet at 20.8 ppm in $^{31}P\{^1H\}$ NMR and traces of PCy_3 (9 ppm) and $OPCy_3$ (45 ppm). The solvent volume was reduced to about 20 mL. The solution was filtrated under nitrogen and washed with petroleum ether (20 mL) to yield a white solid which was dried under high vacuum for 3 h (3.22 g, 4.64 mmol). The filtrate was kept at $-78^\circ C$ for 1 h to inducing the crystallization of another crop of solid (0.65 g). In total, L^{Cy} was obtained in 93 % yield.

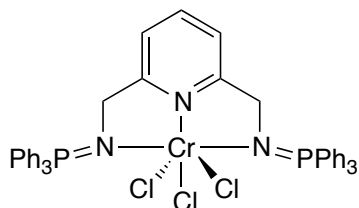
 $^{31}P\{^1H\}$ (C_6D_6) δ 20.5 (s).

 1H (C_6D_6) δ 8.22 (d, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, 2H, H_2), 7.75 (t, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, 1H, H_1), 5.06 (d, $^3J_{PH} = 14.2$ Hz, 4H, H_4), 2.19-0.84 (m, 66H, $H_{5+6+7+8}$).

 ^{13}C (C_6D_6) δ 166.3 (d, $^3J_{PC} = 20.5$ Hz, C_3), 136.2 (C_1), 118.5 (C_2), 53.0 (d, $^2J_{PC} = 4.0$ Hz, C_4), 35.8 (d, $^1J_{PC} = 57.5$ Hz, C_5), 27.8 (d, $^2J_{PC} = 6.5$ Hz, C_6), 27.7 (d, $^3J_{PC} = 14.5$ Hz, C_7), 26.8 (s, C_8).

Elemental analysis calculated for $C_{43}H_{73}N_3P_2$: C, 74.42; H, 10.60; N, 6.05. Found: C, 74.36; H, 10.77; N, 6.15.

- Compound [$L^{Ph}CrCl_3$]

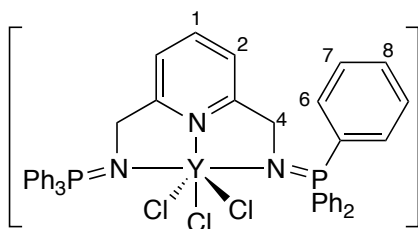
Formula: $C_{43}H_{37}Cl_3CrN_3P_2$ Molecular weight: $816.08 \text{ g.mol}^{-1}$

Aspect : Bleu solid

In a glove box, L^{Ph} (131,6 mg, 0.20 mmol) and $[CrCl_3(THF)_3]$ (74,9 mg, 0,20 mmol) were added to a centrifugation tube and stirred in THF (5 mL) leading to the formation of a grey/blue solution and a blue precipitate, the precipitation was enhanced by the addition of 3 mL of Et_2O . The mixture was centrifuged, the supernatant was removed and the solid was washed in the same manner with 5 mL of Et_2O and 5 mL of pentane. Finally the solid was dried under high vacuum to yield $[L^{Ph}CrCl_3]$ as a blue powder (119,5 mg, 73 %).

 $\mu_{eff} = 3,7(1) \mu_B$ (Evans' method in CH_2Cl_2 , room temperature)

- Compound [L^{Ph}YCl₃]

Formula: C₄₃H₃₇Cl₃CrN₃P₂Molecular weight: 852.99 g.mol⁻¹

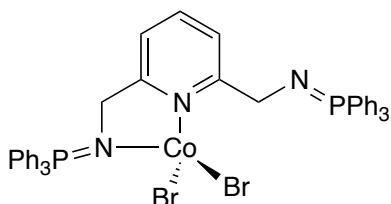
Aspect: White solid

In a Schlenk flask, L^{Ph} (65.8 mg, 0.1 mmol) and [YCl₃(THF)_{3.5}] (44.8 mg, 0.1 mmol) were stirred in THF (10 mL) giving first a turquoise clear solution and leading to the formation of a white precipitate after 10 minutes. The mixture was stirred for 2 hours. The precipitate was filtered and washed with 2x5 mL of petroleum ether and dried under vacuum to yield 56 mg of [L^{Ph}YCl₃] (66 %).

³¹P {¹H} (CD₂Cl₂) δ 33.9 (s).

¹H NMR (CD₂Cl₂) δ 7.92 – 7.78 (m, 13H, H₆₊₁), 7.66 – 7.44 (m, 18H, H₇₊₈), 6.92 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H, H₂), 4.60 (d, ³J_{PH} = 13.1 Hz, 4H, H₄).

- Compound [L^{Ph}CoBr₂]

Formula: C₄₃H₃₇Br₂CoN₃P₂Molecular weight: 876.46 g.mol⁻¹

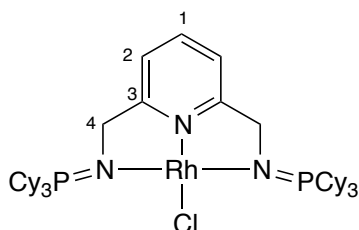
Aspect: Bleu solid

In a Schlenk flask, L^{Ph} (409 mg, 0.62 mmol) was dissolved in THF (20 mL) and added to a suspension of CoBr₂ (136 mg, 0.62 mmol) in THF (20 mL), leading to an immediate color change to blue. Then the volume of solvent was reduced to about 5 mL to increase the precipitation. The mixture was filtrated under nitrogen. The solid was washed with Et₂O (2x5 mL) and petroleum ether (5 mL). The solid was dried under vacuum to deliver [L^{Ph}CoBr₂] as a blue solid (445.5 mg, 82%).

 $\mu_{\text{eff}} = 4,4(1) \mu_{\text{B}}$ (Evans' method in CH₂Cl₂, room temperature)

Elemental analysis calculated for C₄₃H₃₇Br₂CoN₃P₂: C, 58.93; H, 4.26; N, 4.79. Found: C, 58.78; H, 4.16; N, 4.84.

- Compound [L^{Cy}RhCl]

Formula: C₄₃H₇₃ClN₃P₂RhMolecular weight: 832.37 g.mol⁻¹

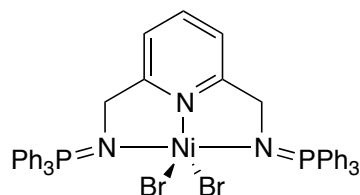
Aspect : Red/purple solid

In a glove box, L^{Ph} (64 mg, 0.20 mmol) and [RhCl(COE)₂]₂ (25.7 mg, 92 μmol) were added to a Schlenk flask and stirred in THF (5 mL), leading to the formation of a deep red solution. After overnight stirring, the amount of solvent was reduced to *ca.* 1 mL and petroleum ether (20 mL) was added resulting in the precipitation of a red solid. This precipitate was collected by filtration and washed with petroleum ether (2x5 mL), the resulting powder was dried under vacuum to yield [L^{Cy}RhCl] as a red/purple powder (49 mg, 64 %).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ 42.6 (s, $^2J_{\text{RhP}} = 26$ Hz).

^1H NMR (C_6D_6) δ 7.37 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1H, H_1), 6.27 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2H, H_2), 3.90 (d, $^3J_{\text{PH}} = 11.1$ Hz, 4H, H_4), 2.37-0.97 (m, 66H, H_{Cy}).

• Compound $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{NiBr}_2]$



Formula: $\text{C}_{43}\text{H}_{37}\text{Br}_2\text{N}_3\text{NiP}_2$

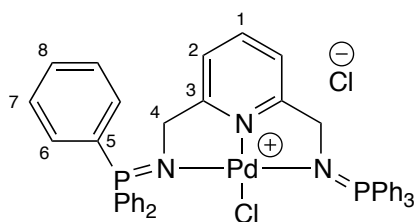
Molecular weight: $876.22 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Aspect: Red solid

In a Schlenk flask, L^{Ph} (65.8 mg, 0.1 mmol) and $[\text{NiBr}_2(\text{DME})]$ (30.9 mg, 0.1 mmol) were stirred in THF (3 mL), leading to the formation of a red precipitate. The mixture was stirred overnight and then filtered. The solid was washed with THF (3 mL) and Et_2O (3 mL) and dried under vacuum to yield $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{NiBr}_2]$ (76 mg, 87 %).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2) δ 56.4 (bs).

• Compound $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{PdCl}]\text{Cl}$



Formula: $\text{C}_{43}\text{H}_{37}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{PdP}_2$

Molecular weight: $835.05 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

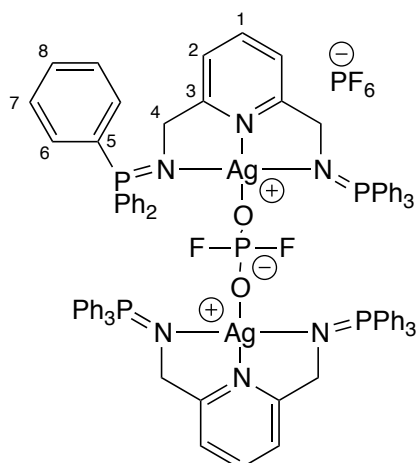
Aspect: Yellow solid

In a Schlenk flask, 62.5 mg of L^{Ph} (95 μmol) and 28.6 mg of $[\text{PdCl}_2(\text{COD})]$ (95 μmol) were stirred in 5 mL of THF for 3 hours leading to the formation of a yellow precipitate. The solid was filtered and washed with 2x5 mL of Et_2O and dried under vacuum to yield 65 mg of $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{PdCl}]\text{Cl}$ (82 %).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2) δ 35.5 (s)

^1H NMR (CD_2Cl_2) δ 8.04-7.45 (m, 31H, $\text{H}_{1+6+7+8}$), 7.18 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 2H, H_2), 4.39 (d, $^3J_{\text{PH}} = 5.2$ Hz, 4H, H_4)

• Compound $[\text{L}^{\text{Ph}}_2\text{Ag}_2(\mu\text{-PF}_2\text{O}_2)]\text{PF}_6$



Formula: $\text{C}_{86}\text{H}_{74}\text{Ag}_2\text{F}_8\text{N}_6\text{O}_2\text{P}_6$

Molecular weight: $1777.11 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Aspect: Grey solid

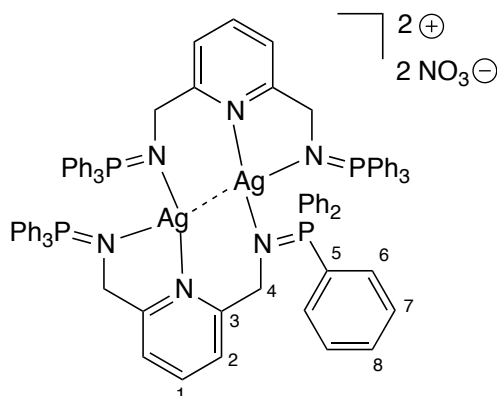
In a glove box, **L^{Ph}** (15.3 mg, 23 μ mol) and AgPF₆ (5.9 mg, 23 μ mol) were mixed in CD₂Cl₂ (1 mL) and transferred to a J-Young NMR tube and directly analyzed by NMR. The yield was not determined.

³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂) δ 32.5 (s, N=P), -11.6 (t, ¹J_{PF} = 953 Hz, PF₂O₂), -143.7 (h, ¹J_{PF} = 705 Hz, PF₆)

¹H NMR (CD₂Cl₂) δ 7.83 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2H, H₁), 7.60-7.36 (m, 12H, H₈), 7.34-7.12 (m, 48H, H₆₊₇), 6.97 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 4H, H₂), 4.22 (d, ³J_{PH} = 14.7 Hz, 8H, H₄).

¹⁹F NMR (CD₂Cl₂) δ -73.4 (d, ¹J_{PF} = 705 Hz, PF₆), -81.2 (d, ¹J_{PF} = 953 Hz, PF₂O₂)

• Compound [L^{Ph}₂Ag₂](NO₃)₂



Formula: C₈₆H₇₄Ag₂N₈O₆P₂

Molecular weight: 1655.19 g.mol⁻¹

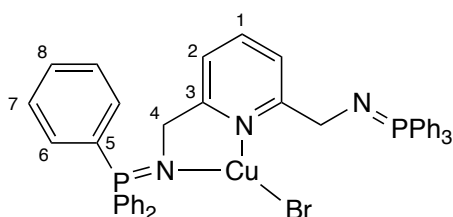
Aspect: Grey solid

In a Schlenk flask, **L^{Ph}** (64.8 mg, 0.1 mmol) was dissolved in THF (10 mL), AgNO₃ (17.0 mg, 0.1 mmol) was then added. The mixture was stirred overnight in the dark and then concentrated under vacuum. The obtained solid was suspended in 5 mL of petroleum ether, filtered and dried under reduce pressure to yield the complex [L^{Ph}₂Ag₂](NO₃)₂ as a grey solid (57 mg, 69 %).

³¹P{¹H} (CD₂Cl₂) δ 30.2 (s).

¹H NMR (CD₂Cl₂) δ 7.83 (t, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H, H₁), 7.55 – 7.43 (m, 12H, H₈), 7.31 – 7.12 (m, 48H, H₆₊₇), 6.96 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 4H, H₂), 4.20 (d, ³J_{PH} = 14.8 Hz, 8H, H₄).

• Compound [L^{Ph}CuBr]



Formula: C₄₃H₃₇BrCuN₃P₂

Molecular weight: 801.17 g.mol⁻¹

Aspect: Pale-yellow solid

From CuBr: **L^{Ph}** (0.917 g, 1.39 mmol) and CuBr (0.200 g, 1.39 mmol) were mixed in THF (10 mL) and heated overnight at 50 °C, the mixture turned yellow with the formation of a clear yellow precipitate. The completeness of the reaction was ascertained by ³¹P{¹H} NMR, then the solvent volume was reduced to about 5 mL, and 10 mL of pentane were added to achieve the precipitation. The resulting mixture was centrifuged, the supernatant was removed, the solid was washed twice with pentane (10 mL) and finally dried under vacuum overnight to yield [L^{Ph}CuBr] as a clear yellow powder (1.05 g, 94%).

From [CuBr(SEt₂)]: 23.4 mg of [CuBr(SEt₂)] (0.1 mmol) and 65.8 mg of **L^{Ph}** (0.1 mmol) were stirred in THF (5 mL) for 2 hours. [L^{Ph}CuBr] was obtained after precipitation and repeated washing with pentane (5 × 3 mL) (43.3 mg, 54%).

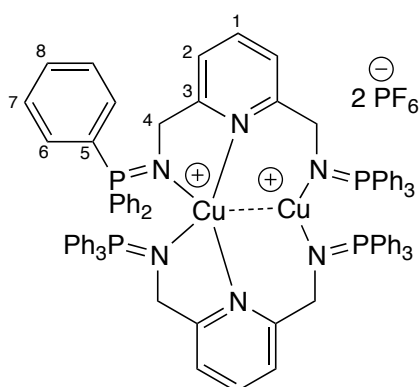
From $[\text{CuBr}(\text{PPh}_3)_3]$: L^{Ph} (0.131 g, 0.2 mmol) and $[\text{CuBr}(\text{PPh}_3)_3]$ (0.186 g, 0.2 mmol) were stirred in THF (5 mL) for 2 hours, the completeness of the reaction was verified by $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR showing $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{CuBr}]$, and the presence of free PPh_3 ($\delta_{\text{P}} = -5.2$ ppm). The solvent was evaporated and the resulting solid was washed with Et_2O (6×5 mL), finally $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{CuBr}]$ was obtained as a slightly yellow powder (64.2 mg, 40%).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF-d^8) δ 16.5 (bs).

^1H NMR (CD_3CN) δ 7.77 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1H, H_1), 7.64–7.08 (m, 30H, H_{6+7+8}), 7.04 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 2H, H_2), 4.13 (d, $^3J_{\text{PH}} = 11.1$ Hz, 4H, H_4).

^{13}C NMR (CD_3CN) δ 161.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 19.0$ Hz, C_3), 138.6 (C_1), 133.7 (C_8), 133.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 9.5$ Hz, C_6), 129.8 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.0$ Hz, C_7), 128.3 (d, $^1J_{\text{PC}} = 98.8$ Hz, C_5), 122.6 (C_2), 53.2 (C_4).
Anal. Calcd for $\text{C}_{43}\text{H}_{37}\text{BrCuN}_3\text{P}_2$: C, 64.46; H, 4.65; N, 5.24. Found: C, 64.31; H, 4.66; N, 5.17.

• Compound $[\text{L}^{\text{Ph}}_2\text{Cu}_2](\text{PF}_6)_2$



Formula: $\text{C}_{86}\text{H}_{74}\text{Cu}_2\text{F}_{12}\text{N}_6\text{P}_6$

Molecular weight: $1732.46 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Aspect: Yellow solid

In a Schlenk flask, L^{Ph} (131.5 mg, 0.2 mmol) and $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ (74.4 mg, 0.2 mmol) were dissolved in THF (5 mL), the solution turned quickly to yellow/ green and was stirred for one additional hour upon which a yellow precipitate formed. The completeness of the reaction was checked by $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR of the crude mixture. The solvent was reduced to about 1 mL and 10 mL of petroleum ether were added to complete the precipitation, the solid was separated by filtration, washed with Et_2O (5 mL) and petroleum ether (10 mL). The resulting yellow solid was dried under vacuum overnight to give $[\text{L}^{\text{Ph}}_2\text{Cu}_2](\text{PF}_6)_2$ (147 mg, 85%).

From $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{CuBr}]$: Using a vial, $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{CuBr}]$ (9.1 mg, 11.4 μmol) and AgPF_6 (2.9 mg, 11.4 μmol) were mixed in THF-d^8 (1 mL) inducing the rapid precipitation of the formed AgBr salt. The mixture was filtered and transferred to a NMR tube for spectroscopic analysis, which was in agreement with the data reported bellow. The yield was not determined.

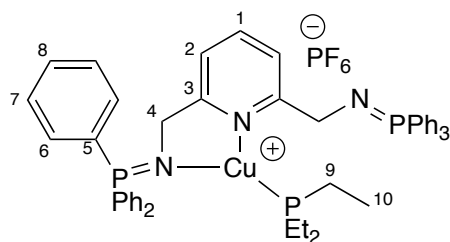
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_3CN) δ 30.8 (s), -142.2 (h, $^1J_{\text{PF}} = 706$ Hz).

^1H NMR (CD_3CN) δ 7.78 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2H, H_1), 7.55–7.41 (m, 12H, H_8), 7.38–7.25 (m, 24H, H_6), 7.20–7.16 (m, 24H, H_7), 6.98 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 4H, H_2), 4.12 (bs, 8H, H_4).

^{13}C NMR (CD_3CN) δ 161.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 17.6$ Hz, C_3), 138.9 (C_1), 134.0 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.9$ Hz, C_8), 133.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 9.5$ Hz, C_6), 130.0 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.1$ Hz, C_7), 128.1 (d, $^1J_{\text{PC}} = 99.1$ Hz, C_5), 123.2 (C_2), 53.7 (C_4).

Anal. Calcd for $\text{C}_{86}\text{H}_{74}\text{Cu}_2\text{F}_{12}\text{N}_6\text{P}_6$: C, 59.62; H, 4.31; N, 4.85. Found: C, 59.51; H, 4.41; N, 4.82.

- Compound $[\mathbf{L}^{\text{Ph}}\text{CuPEt}_3]\text{PF}_6$

Formula: $\text{C}_{49}\text{H}_{52}\text{CuF}_6\text{N}_3\text{P}_4$ Molecular weight: $984.39 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Aspect: White solid

In a vial, PEt_3 (25 mg, 0.21 mmol) was added to a suspension of $[\mathbf{L}^{\text{Ph}}_2\text{Cu}_2](\text{PF}_6)_2$ (64.9 mg 0.038 mmol) in THF (2 mL), within few seconds the solution turned clear. The solution was layered with pentane and allowed to stand overnight at -35°C to yield colorless crystals which were collected, washed with pentane (5 mL) and dried in a vacuum (29 mg, 39%).

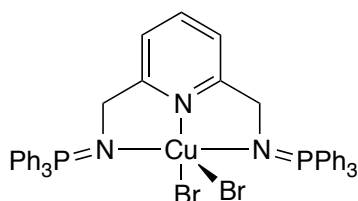
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF-d^8) δ 21.6 (s, $\text{N}=\text{P}$), -3.4 (s, PEt_3), -144.8 (h, $^1J_{\text{PF}} = 710 \text{ Hz}$, PF_6).

^1H NMR (THF-d^8) δ 7.89–7.73 (m, 13H, H_{1+6}), 7.72–7.48 (m, 20H, H_{2+7+8}), 4.46 (d, $^3J_{\text{PH}} = 10.0 \text{ Hz}$, 4H, H_4), 0.92 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$, 6H, H_9), 0.69 (dt, $^2J_{\text{PH}} = 15.5 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$, 9H, H_{10}).

^{13}C NMR (THF-d^8) δ 163.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 24.0 \text{ Hz}$, C_3), 139.0 (C_1), 133.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 9.0 \text{ Hz}$, C_6), 133.1 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3.0 \text{ Hz}$, C_8), 130.5 (d, $^1J_{\text{PC}} = 98.0 \text{ Hz}$, C_5), 129.6 (d, $^3J_{\text{PC}} = 11.5 \text{ Hz}$, C_7), 120.7 (C_2), 53.3 (C_4), 16.3 (d, $^1J_{\text{PC}} = 23.7 \text{ Hz}$, C_9), 8.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 1.4 \text{ Hz}$, C_{10}).

Anal. Calcd for $\text{C}_{49}\text{H}_{52}\text{CuF}_6\text{N}_3\text{P}_4$: C, 59.79; H, 5.32; N, 4.27. Found: C, 59.65; H, 5.32; N, 4.36.

- Compound $[\mathbf{L}^{\text{Ph}}\text{CuBr}_2]$

Formula: $\text{C}_{43}\text{H}_{37}\text{Br}_2\text{CuN}_3\text{P}_2$ Molecular weight: $881.08 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Aspect: Green solid

\mathbf{L}^{Ph} (131.5 mg, 0.2 mmol) was suspended in THF (10 mL) and anhydrous CuBr_2 (44.7 mg, 0.2 mmol) was added. The mixture turned immediately green and after 30 minutes of stirring a green precipitate formed. The solvent was evaporated under vacuum, the solid was washed with Et_2O ($2 \times 5 \text{ mL}$), dried under vacuum overnight to give the title compound as a green powder (104.5 mg, 59%).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2) δ 42.7 (s)

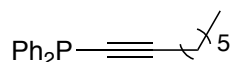
$\mu_{\text{eff}} = 1.6(1) \mu_{\text{B}}$ (by the Evans' method in CD_2Cl_2).

Anal. Calcd for $\text{C}_{43}\text{H}_{37}\text{Br}_2\text{CuN}_3\text{P}_2$: C, 58.62; H, 4.23; N, 4.77. Found: C, 58.30; H, 4.38; N, 4.62.

- General procedure for the alkyne-phosphine formation

A stock solution (5 mM) of the catalyst was prepared and 1.5 mL of this solution were introduced to a Schlenk tube. To this solution were the alkyne (0.825 mmol), the chloro-phosphine (0.75 mmol) and NEt_3 (2.25 mmol). The mixture was transferred to a J-Young NMR tube and analyzed by $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR. After completion of the reaction, the solution was filtered over a pad of silica, dried under vacuum and analyzed by ^1H and $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR. Most of the products were already known in the literature.¹⁸

- Oct-1-yn-1-ylidiphenylphosphine (CAS: 21577-61-7)

Formula: C₂₀H₂₃PMolecular weight: 294.37 g.mol⁻¹

Aspect: Colorless liquid

³¹P {¹H} (CDCl₃) δ – 33.9 (s)¹H (CDCl₃) δ 7.71-7.54 (m, 4H), 7.40-7.32 (m, 6H), 2.46 (td, *J* = 7.0 Hz, 1.5 Hz, 2H), 1.64 (m, 2H), 1.48 (dq, *J* = 9.6 Hz, 6.4 Hz, 2H), 1.34 (m, 4H), 0.94 (t, *J* = 6.4 Hz, 3H).¹³C (CDCl₃) δ 137.2 (d, *J* = 6.8 Hz), 132.5 (d, *J* = 20.8 Hz), 128.9 (s), 128.6 (d, *J* = 7.5 Hz), 110.7 (s), 78.7 (s), 31.4 (s), 28.7 (s), 28.6 (s), 22.7 (s), 20.5 (s), 14.2 (s).

- General procedure for the cyclopropanation

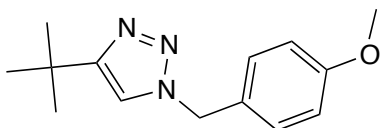
In a glove-box, a Schlenk flask was charged with the catalyst (1 mol %), the silver salt (1 mol %), the flask was closed and removed from the glove-box. Under a flux a nitrogen, dry CH₂Cl₂ (3 mL) and styrene (460 μL, 4 mmol) were added by syringe, then the flask was cooled to about -5°C and the EDA (2 mmol, 210 μL) diluted in 5 mL of dry CH₂Cl₂ was added dropwise over 1h. The flask was then closed, evacuated and back-filled with nitrogen and stirred overnight. The mixture was analyzed by GC. Solvent was then evaporated to yield the crude mixture which was purified by flash chromatography (95/5 Petroleum ether/EtOAc) to give a mixture of diastereoisomers with NMR data in agreement with the literature.¹⁹

- General procedure for the [3+2]-cycloadditions

In a glove-box, a Schlenk flask was charged with the catalyst (1 mol% or 0.1 mol%), the flask was closed and removed from the glove-box. Under a flux of nitrogen, the solvent or the mixture of solvents (1 mL) was added, then the azide (1 mmol, 154 μL) and the alkyne (1 mmol, 110 μL). Depending on the reaction conditions, the flask was either closed, evacuated and back-filled with nitrogen or let to open air. The completion of the reaction was checked by TLC. The reaction was quenched by the addition of water (5 mL). The obtained mixture was extracted with EtOAc (3x5 mL), dried over MgSO₄ and the solvents were evaporated to yield the triazole.

Most of the triazoles were already described in the literature.^{20,21}

- Oct-1-yn-1-ylidiphenylphosphine

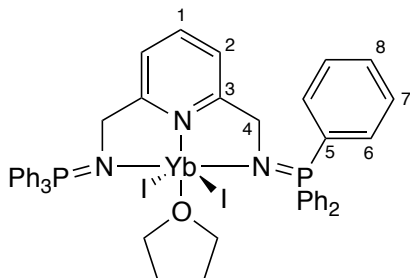
Formula: C₁₄H₁₉N₃OMolecular weight: 245.32 g.mol⁻¹

Aspect: White solid

¹H (CDCl₃) δ 7.22 (d, ³*J*_{HH} = 8.5 Hz, 2H, H_{Ar}), 7.11 (s, 1H, H_{tria}), 6.89 (d, ³*J*_{HH} = 8.5 Hz, 2H, H_{Ar}), 5.41 (s, 2H, CH₂), 3.81 (s, 3H, OMe), 1.31 (s, 9H, ^tBu)¹³C (CDCl₃) δ 160.0 (C^{IV}_{Ar}), 158.2 (C^{IV}_{Ar}), 129.7 (CH_{Ar}), 127.2 (C^{IV}_{tria}), 118.2 (CH_{tria}), 114.6 (CH_{Ar}), 55.5 (OMe), 53.6 (CH₂), 30.9 (C^{IV}-^tBu) 30.5 (^tBu).

III. Third chapter

- Compound $[\mathbf{L}^{\text{Ph}}\text{YbI}_2]$



Formula: $\text{C}_{43}\text{H}_{45}\text{I}_2\text{N}_3\text{OP}_2\text{Yb}$

Molecular weight: $1156.69 \text{ g.mol}^{-1}$

Aspect: Yellow solid

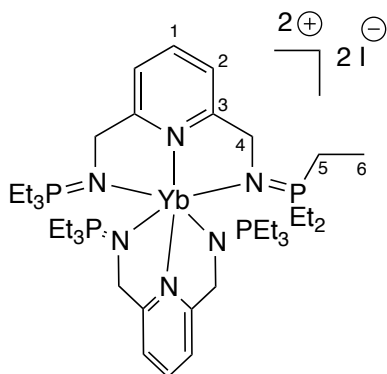
In a glove box, \mathbf{L}^{Ph} (67.3 mg, 0.1 mmol) and YbI_2 (42.7 mg, 0.1 mmol) were stirred in THF (5 mL), after 2 hours of stirring, the mixture was filtered and cooled to -40°C overnight. A first crop of crystals was obtained, the amount of solvent was reduced to *ca.* 2 mL and cooled to -40°C again. In total 60 mg of $[\mathbf{L}^{\text{Ph}}\text{YbI}_2]$ were obtained (52 μmol , 52%).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (THF- d^8) δ 28.5 (s, $^2J_{\text{YbP}} = 49 \text{ Hz}$)

^1H (THF- d^8) δ 8.12-7.97 (m, 6H, H_8), 7.75 (dd, $^3J_{\text{PH}} = 12.3 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}$, 12H, H_6), 7.66-7.41 (m, 13H, H_{7+1}), 7.75 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}$, 2H, H_2), 4.52 (d, $^3J_{\text{PH}} = 14.5 \text{ Hz}$, 4H, H_4).

^{13}C (THF- d^8) δ 134.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 9.5 \text{ Hz}$, C_6), 132.4 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.5 \text{ Hz}$, C_8), 130.1 (s, C_1), 129.3 (d, $^3J_{\text{PC}} = 11.7 \text{ Hz}$, C_7), 118.8 (s, C_2), 53.0 (s, C_4). C_3 and C_5 were not observed.

- Compound $[\mathbf{L}^{\text{Et}}_2\text{Yb}]_2\text{I}_2$



Formula: $\text{C}_{38}\text{H}_{74}\text{I}_2\text{N}_6\text{P}_4\text{Yb}$

Molecular weight: $1165.79 \text{ g.mol}^{-1}$

Aspect: Green solid

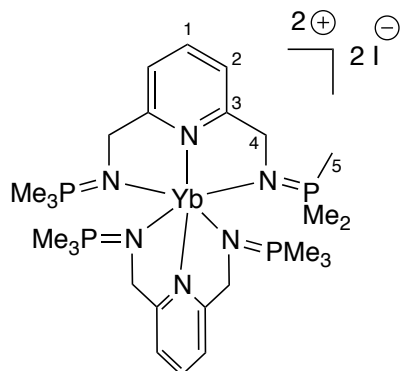
In a glove box, \mathbf{L}^{Et} (258.8 mg, 0.7 mmol) and YbI_2 (149.5 mg, 0.35 mmol) were added to a 50 mL round-bottom flask. The flask was attached to a J-Young vacuum line out of the glove box and about 10 mL of THF were condensed in. After 30 minutes of stirring at room temperature, the flask was cooled to -78°C and about 20 mL of Et_2O were condensed in. The mixture was stirred at room temperature for a further 30 min resulting in the formation of a yellow precipitate. The mixture was then filtered, the obtained solid was washed with Et_2O (10 mL) and finally dried under vacuum overnight to yield 346 mg of $[\mathbf{L}^{\text{Et}}_2\text{Yb}]_2\text{I}_2$ (85 %) as a green powder.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_3CN) δ 47.5 (s, $^2J_{\text{YbP}} = 38.7 \text{ Hz}$)

^1H (CD_3CN) δ 7.87 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}$, 2H, H_1), 7.19 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}$, 4H, H_2), 4.54 (d, $^3J_{\text{PH}} = 9.2 \text{ Hz}$, 8H, H_4), 1.82 (dq, $^2J_{\text{PH}} = 12.3 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}$, 24H, H_5), 0.89 (dt, $^3J_{\text{PH}} = 15.9 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}$, 36H, H_6).

^{13}C (CD_3CN) δ 163.2 (d, $^3J_{\text{PC}} = 21.8$ Hz, C_3), 138.5 (s, C_1), 120.7 (d, $^4J_{\text{PC}} = 0.8$ Hz, C_2), 52.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 2.9$ Hz, C_4), 17.6 (d, $^1J_{\text{PC}} = 61.1$ Hz, C_5), 7.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.4$ Hz, C_6).

• Compound $[\text{L}^{\text{Me}}_2\text{Yb}]\text{I}_2$



Formula: $\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{I}_2\text{N}_6\text{P}_4\text{Yb}$

Molecular weight: $997.47 \text{ g.mol}^{-1}$

Aspect: Green solid

In a glove box, L^{Me} (24.5 mg, 86 μmol) and YbI_2 (86 μmol , 18.3 mg) were stirred in THF (2 mL) for 15 minutes, then Et_2O (5 mL) was added to enhance the precipitation. The mixture was then centrifuged. The supernatant was removed and Et_2O (5 mL) was added, the mixture was stirred for 5 minutes and centrifuged again, the supernatant was removed and the solid was dried under vacuum overnight to yield $[\text{L}^{\text{Me}}_2\text{Yb}]\text{I}_2$ (46.2 mg, 94 %) as a green powder.

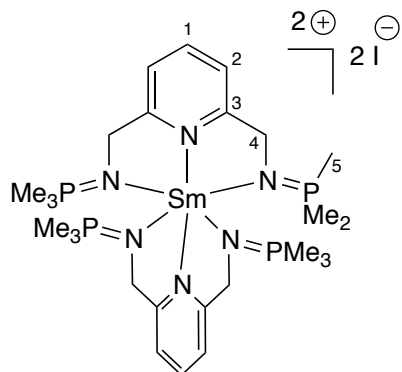
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_3CN) δ 34.2 (s, $^2J_{\text{YbP}} = 34.4$ Hz)

^1H (CD_3CN) δ 7.89 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 2H, H_1), 7.19 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 4H, H_2), 4.52 (d, $^3J_{\text{PH}} = 9.1$ Hz, 8H, H_4), 1.41 (d, $^2J_{\text{PH}} = 12.8$ Hz, 24H, H_5).

^{13}C (CD_3CN) δ 163.0 (d, $^3J_{\text{PC}} = 25.8$ Hz, C_3), 137.8 (s, C_1), 120.6 (s, C_2), 52.2 (s, C_4), 13.7 (d, $^1J_{\text{PC}} = 65.8$ Hz, C_5).

Anal. Calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{I}_2\text{N}_6\text{P}_4\text{Yb}$: C, 31.31; H, 5.05; N, 8.43. Found: C, 31.41; H, 5.18; N, 8.30.

• Compound $[\text{L}^{\text{Me}}_2\text{Sm}]\text{I}_2$



Formula: $\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{I}_2\text{N}_6\text{P}_4\text{Sm}$

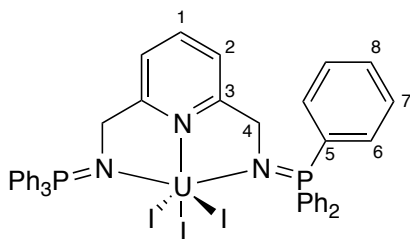
Molecular weight: $974.78 \text{ g.mol}^{-1}$

Aspect: Yellowish solid

The same procedure as for $[\text{L}^{\text{Me}}_2\text{Yb}]\text{I}_2$ was employed with L^{Et} (33.7 mg, 118 μmol) and SmI_2 (23.8 mg, 59 μmol) yielding $[\text{L}^{\text{Me}}_2\text{Sm}]\text{I}_2$ as a yellowish powder (53.1 mg, 92 %).

Anal. Calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{I}_2\text{N}_6\text{P}_4\text{Sm}$: C, 32.04; H, 5.17; N, 8.62. Found: C, 31.87; H, 5.27; N, 8.50.

• Compound [L^{Ph} UI₃]



Formula: C₄₃H₃₇I₃N₃P₂U

Molecular weight: 1276.46 g.mol⁻¹

Aspect: Blue solid

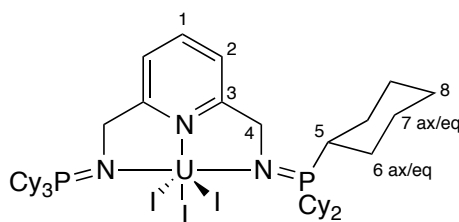
In a glove box, L^{Ph} (117.5 mg, 0.18 mmol) and [UI₃(THF)₄] (162 mg, 0.18 mmol) were stirred in THF (10 mL) for 5 hours. The solvent was then removed under vacuum. Then toluene (2 mL) and pentane (5 mL) were added to form a deep blue precipitate. The mixture was filtered and washed pentane (2x3 mL) and toluene (1 mL). The solid was dried under vacuum for 3 hours to yield [L^{Ph} UI₃] (96.0 mg, 74 %) as a blue powder.

³¹P {¹H} (CD₃CN) δ - 199.0 (bs, ν_{1/2} = 286 Hz)

¹H (CD₃CN) δ 20.56 (s, 1H, H₁), 19.25 (s, 4H, H₄), 10.13 (s, 2H, H₂), 8.07 (s, 12H, H_{6/7}), 6.79 (s, 18H, H_{6/7+8}).

Anal. Calcd for C₄₃H₃₇I₃N₃P₂U: C, 40.46; H, 2.92; N, 3.29. Found: C, 40.96; H, 3.23; N, 3.10.

• Compound [L^{Cy} UI₃]



Formula: C₄₃H₇₃I₃N₃P₂U

Molecular weight: 1312.75 g.mol⁻¹

Aspect: Blue solid

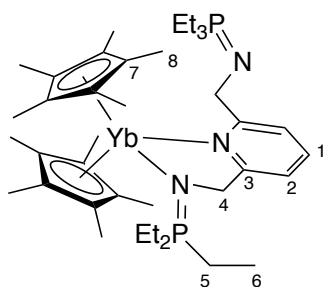
In a glove box, L^{Cy} (55.8 mg, 80 μmol) and [UI₃(THF)₄] (73 mg, 80 μmol) were stirred in a mixture of Et₂O and THF (5 mL/1 mL) overnight, resulting in the formation of a blue precipitate. The solid was filtered, washed with Et₂O (2x3 mL) and finally dried under vacuum for 3 hours to yield [L^{Cy} UI₃] (83.4 mg, 79 %) as a blue powder.

³¹P {¹H} (THF-d⁸) δ - 59.7 (bs, ν_{1/2} = 55 Hz)

¹H NMR (THF-d⁸) δ 28.11 (s, 1H, H₁), 12.23 (s, 2H, H₂), 10.25 (s, 4H, H₄), 0.93 (d, ²J_{PH} = 13.5 Hz, 6H, H₅), 0.71 (bd, 12H), 0.38 (bs, 12H), -0.23 (bs, 12H), -1.30 (bs, 12H), -1.53 (bs, 12H). Those five last peaks correspond to H_{6ax}, H_{6eq}, H_{7ax}, H_{7eq} and H₈ without possible assignment.

Anal. Calcd for C₄₃H₇₃I₃N₃P₂U: C, 39.34; H, 5.61; N, 3.20. Found: C, 38.40; H, 5.49; N, 2.88.

• Compound [L^{Et} YbCp*₂]



Formula: C₃₉H₆₇N₃P₂Yb

Molecular weight: 812.97 g.mol⁻¹

Aspect: Green solid

Et₂O (1.5 mL) was added to [YbCp*₂(OEt₂)] (15.9 mg, 30.7 μmol) and L^{Et} (11.4 mg, 30.8 μmol) leading to the formation of a deep green solution which was stirred for 10 minutes. After stopping the stirring and upon standing for few extra minutes, crystals were visible; the mixture was allowed to stand at - 40°C overnight leading to the formation of green crystalline blocks. After filtration, the crystals were washed with pentane (1.5 mL) and dried under vacuum for 1h to yield [L^{Et}YbCp*₂] (17.3 mg, 66%).

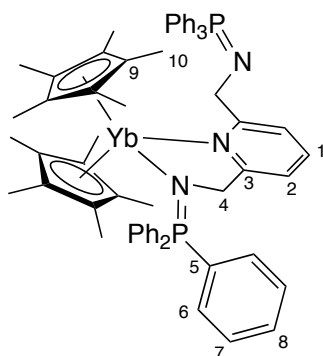
³¹P{¹H} NMR (THF-d⁸, 35°C) δ 33.8 (bs).

¹H NMR (THF-d⁸, 35°C) δ 7.60 (bt, 1H, H₁), 7.51 (bd, 2H, H₂), 4.29 (bd, ³J_{PH} ca. 12 Hz, 4H, H₄), 2.06 (bs, 30H, H₈), 1.69 (bdq, 12H, H₅), 1.05 (bdt, ³J_{PH} ca. 15 Hz, ³J_{HH} ca. 8 Hz, 18H, H₆).

¹³C{³¹P} NMR (THF-d⁸, 35°C) δ 138.0 (C₁), 124.3 (C₂), 111.5 (C₇), 52.3 (C₄), 19.6 (C₅), 12.7 (C₈), 7.3 (C₆), C₃ was not observed.

Anal. Calcd for C₃₉H₆₇N₃P₂Yb: C, 57.62; H, 8.31; N, 5.17. Found: C, 57.55; H, 8.39; N, 5.20.

• Compound [L^{Ph}YbCp*₂]



Formula: C₆₃H₆₇N₃P₂Yb

Molecular weight: 1101.23 g.mol⁻¹

Aspect: Dark green solid

In a glove box, L^{Ph} (69.1 mg, 105 μmol) and [YbCp*₂(OEt₂)] (54.4 mg, 105 μmol) were mixed in Et₂O (4 mL) and stirred for 1 h leading to the formation of a green precipitate. The mixture was filtered and the solid washed with Et₂O (2 mL) and pentane (2x3 mL). Finally the dark green solid was dried under high vacuum for 2 h to yield [L^{Ph}YbCp*₂] (96 mg, 87 μmol, 83 %).

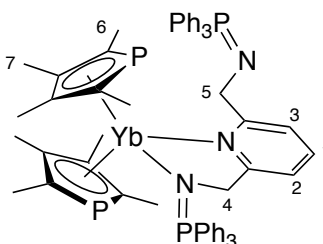
³¹P{¹H} (C₆D₆) δ 14.7 (s).

¹H (C₆D₆) δ 7.97 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H, H₂), 7.87-7.68 (m, 18H, H₆₊₈), 7.62 (t, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H, H₁), 7.13-6.97 (m, 12H, H₇), 4.49 (d, ³J_{PH} = 14.9 Hz, 4H, H₄), 2.08 (s, 30H, H₁₀).

¹³C (C₆D₆) δ 164.7 (d, J_{PC} = 24.0 Hz, C₃), 137.5 (s, C₁), 133.3 (d, J_{PC} = 95.7 Hz, C₅), 133.1 (d, J_{PC} = 9.1 Hz, C₆), 131.7 (d, J_{PC} = 3.2 Hz, C₈), 128.8 (d, J_{PC} = 11.6 Hz, C₇), 120.8 (s, C₂), 112.3 (s, C₉), 50.4 (s, C₄), 12.0 (s, C₁₀).

Anal. Calcd for C₆₃H₆₇N₃P₂Yb: C, 68.71; H, 6.13; N, 3.82. Found: C, 66.62; H, 6.32; N, 3.92.

• Compound [L^{Ph}Yb(tmp)₂]



Formula: C₅₉H₆₁N₃P₄Yb

Molecular weight: 1109.08 g.mol⁻¹

Aspect: Dark green solid

In a centrifugation tube, \mathbf{L}^{Ph} (75.2 mg, 0.11 mmol) and $[\text{Yb}(\text{tmp})_2(\text{THF})]$ (60 mg, 0.11 mmol) were stirred in Et_2O (3 mL) for 1 h leading to the formation of a green precipitate, pentane (5 mL) was added to enhance the precipitation and the mixture was centrifuged. The supernatant was removed and the solid washed with pentane (5 mL) in the same manner, the solid was finally dried under high vacuum to yield $[\mathbf{L}^{\text{Ph}}\text{Yb}(\text{tmp})_2]$ (104.5 mg, 82%).

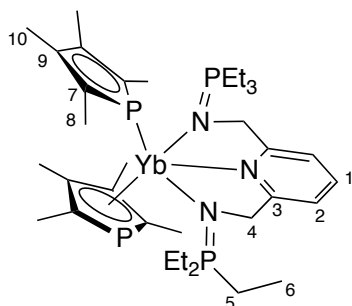
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (Tol-d^8) δ 79.0 (s, $^1J_{\text{Yb-P}} = 172.3$ Hz), 20.3 (s, bonded N=P), 5.8 (s, free N=P).

^1H NMR (Tol-d^8) δ 8.15 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 1H, $\text{H}_{2/3}$), 7.89-7.67 (m, *ca.* 16H, H_{ar}), 7.41-6.88 (m, *ca.* 16H, H_{ar}), 4.78 (d, $^3J_{\text{PH}} = 16.2$ Hz, 2H, H_5), 4.56 (d, $^3J_{\text{PH}} = 15.9$ Hz, 2H, H_4), 2.30 (d, $^3J_{\text{PH}} = 10.1$ Hz, 12H, H_6), 1.97 (s, 12H, H_7).

The moderate solubility in THF-d^8 and C_6D_6 and the dissymmetric nature of the product prevents meaningful ^{13}C analysis.

Anal. Calcd for $\text{C}_{59}\text{H}_{61}\text{N}_3\text{P}_4\text{Yb}$: C, 63.89; H, 5.54; N, 3.79. Found: C, 63.84; H, 5.64; N, 3.65.

• Compound $[\mathbf{L}^{\text{Et}}\text{Yb}(\text{tmp})_2]$



Formula: $\text{C}_{35}\text{H}_{61}\text{N}_3\text{P}_4\text{Yb}$

Molecular weight: $820.83 \text{ g.mol}^{-1}$

Aspect: Dark green solid

10 mL of Et_2O were condensed to a flask containing \mathbf{L}^{Et} (140.9 mg, 0.38 mmol) and $[\text{Yb}(\text{tmp})_2(\text{THF})]$ (200.0 mg, 0.38 mmol), the mixture was then stirred at room temperature for 1 h resulting in the formation of a green sticky solid. The Et_2O was removed and pentane (5 mL) was added, the mixture was triturated with a spatula and stirred for another 30 minutes allowing the formation of a dark green solid. The solid was isolated by filtration and dried under high vacuum to yield $[\mathbf{L}^{\text{Et}}\text{Yb}(\text{tmp})_2]$ as a dark green solid (226.1 mg, 0.275 mmol, 72%).

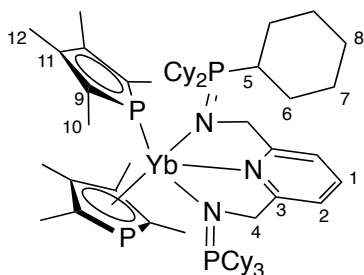
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (Tol-d^8) δ 77.9 (s, $^1J_{\text{Yb-P}} = 434.7$ Hz), 47.2 (s).

^1H NMR (Tol-d^8) δ 7.10 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1H, H_1), 6.47 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2H, H_2), 4.13 (d, $^3J_{\text{PH}} = 14.6$ Hz, 4H, H_4), 2.45 (d, $^3J_{\text{PH}} = 10.5$ Hz, 12H, H_8), 2.22 (s, 12H, H_{10}), 1.70 (dq, $^2J_{\text{PH}} = 12.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 12H, H_5), 0.78 (dt, $^3J_{\text{PH}} = 15.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 18H, H_6).

^{13}C NMR (CD_3CN) δ 163.2 (d, $J = 21.7$ Hz, C_3), 138.5 (s, C_1), 120.6 (s, C_2), 52.2 (s, C_4), 17.5 (d, $J = 61.2$ Hz, C_5), 16.2 (d, $J = 31.4$ Hz, C_8), 14.0 (s, C_{10}), 6.9 (d, $J = 4.4$ Hz, C_6), C_7 and C_9 were not observed.

Anal. Calcd for $\text{C}_{35}\text{H}_{61}\text{N}_3\text{P}_4\text{Yb}$: C, 51.21; H, 7.49; N, 5.12. Found: C, 51.35; H, 7.55; N, 5.22.

• Compound [L^{Cy}Yb(tmp)₂]



Formula: C₅₉H₉₇N₃P₄Yb

Molecular weight: 1145.37 g.mol⁻¹

Aspect: Dark green solid

In a centrifugation tube, L^{Cy} (127 mg, 0.18 mmol) and [Yb(tmp)₂(THF)] (96 mg, 0.18 mmol) were stirred in Et₂O (2 mL) for 3 h leading to the formation of a green precipitate, pentane (10 mL) was added to enhance the precipitation and the mixture was centrifuged and stored at - 40°C overnight. The liquid was removed and the operation repeated another time with 10 mL of pentane. Finally the dark green solid was dried under high vacuum for 2 h to yield [L^{Cy}Yb(tmp)₂] (130 mg, 0.11 mmol, 62 %).

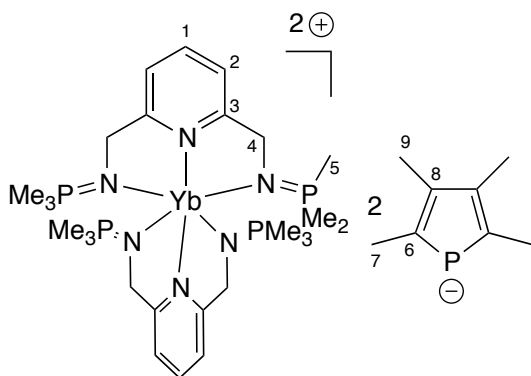
³¹P {¹H} NMR (Tol-d⁸) δ 79.8 (s, ¹J_{YbP} = 491.4 Hz), 38.8 (s).

¹H NMR (C₆D₆) δ 7.42-7.33 (m, 3H, H₁₊₂), 4.70 (d, ³J_{PH} = 14.8 Hz, 4H, H₄), 2.58 (d, ²J_{PH} = 10.6 Hz, 12H, H₁₀), 2.39 (s, 12H, H₁₂), 2.27-0.99 (m, 66H, H₅₊₆₊₇₊₈).

¹³C NMR (C₆D₆) δ 165.6 (d, J_{PC} = 15.8 Hz, C₃), 138.0 (s, C₁), 135.1 (d, J_{PC} = 28.8 Hz, C₉), 129.4 (s, C₁₁), 119.7 (s, C₂), 51.0 (s, C₄), 35.2 (d, J_{PC} = 56.2 Hz, C₅), 27.8 (d, J_{PC} = 3.1 Hz, C₆), 27.3 (d, J_{PC} = 11.3 Hz, C₇), 26.5 (s, C₈), 16.7 (d, J_{PC} = 27.3 Hz, C₁₀), 14.9 (s, C₁₂).

Anal. Calcd for C₅₉H₉₇N₃P₄Yb: C, 61.87; H, 8.54; N, 3.67. Found: C, 61.63; H, 8.62; N, 3.65.

• Compound [L^{Me}₂Yb](tmp)₂



Formula: C₅₄H₉₈N₆P₆Yb

Molecular weight: 1190.29 g.mol⁻¹

Aspect: Green solid

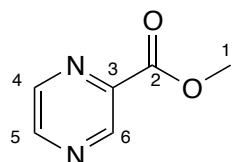
In a glove box, L^{Me} (56.1 mg, 0.20 mmol) and [Yb(tmp)₂(THF)] (51.6 mg, 0.10 mmol) were stirred in toluene (2 mL) for 1 hour, then Et₂O (2 mL) was added and the mixture was triturated with a spatula to form a green precipitate. The mixture was then centrifuged. The supernatant was removed and a mixture of Et₂O and pentane (2 mL/2 mL) was added, the mixture was stirred for 5 minutes and centrifuged again, the supernatant was removed and the solid was dried under vacuum overnight to yield [L^{Me}₂Yb](tmp)₂ (89.0 mg, 75 %) as a green powder.

³¹P {¹H} (CD₃CN) δ 70.7 (s, tmp), 34.2 (s, ²J_{YbP} = 34.0 Hz)

¹H (CD₃CN) δ 7.88 (t, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H, H₁), 7.19 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H, H₂), 4.51 (d, ³J_{PH} = 8.8 Hz, 4H, H₄), 2.19 (d, ³J_{PH} = 10.6 Hz, 12H, H₇), 1.94 (s, 12H, H₉), 1.39 (d, ²J_{PH} = 12.9 Hz, 18H, H₅).

¹³C (CD₃CN) δ 163.0 (d, ³J_{PC} = 25.7 Hz, C₃), 137.9 (s, C₁), 132.9 (d, ¹J_{PC} = 29.1 Hz, C₆), 120.7 (s, C₂), 124.3 (s, C₇), 52.1 (s, C₄), 16.5 (d, ²J_{PC} = 30.6 Hz, C₇), 14.2 (s, C₉), 13.7 (d, ¹J_{PC} = 66.0 Hz, C₅).

- Compound 1 (CAS: 6164-79-0)

Formula: C₆H₆N₂O₂Molecular weight: 138.12 g.mol⁻¹

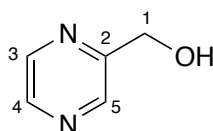
Aspect: White solid

Pyrazine-2-carboxylic acid (10 g, 80.6 mmol) was dissolved in methanol (80 mL), then concentrated sulfuric acid was added dropwise (10 drops). The mixture was stirred at reflux (85°C) for 5 hours. After cooling to room temperature, the volume of solvent was reduced to about 15 mL, CH₂Cl₂ (50 mL) and water (25 mL) were added, then the pH was adjusted to 8.5 by the gradual addition of a saturated sodium hydrogenocarbonate solution. The organic layer was separated and the water layer was extracted again with CH₂Cl₂ (50 mL). The combined organic layers were dried with MgSO₄ and concentrated under vacuum to yield **1** (10.6 g, 95 %).

¹H (CDCl₃) δ 9.31 (d, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 1H, H₆), 8.76 (d, ³J_{HH} = 2.4 Hz, 1H, H₄), 8.71 (dd, ³J_{HH} = 2.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, 1H, H₅), 4.03 (s, 3H, H₁).

¹³C (CDCl₃) δ 164.4 (C₂), 147.7 (C₄), 146.3 (C₆), 144.4 (C₅), 143.3 (C₃), 53.1 (C₁).

- Compound 2 (CAS: 6705-33-5)

Formula: C₅H₆N₂OMolecular weight: 110.11 g.mol⁻¹

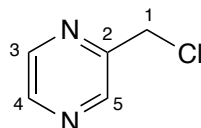
Aspect: Yellow oil

1 (4.25 g, 30.8 mmol) was dissolved in water (100 mL), then the flask was cooled to 0°C and under a nitrogen stream, NaBH₄ (5.9 g, 5 equiv., 1.56 mol) was then added in one portion resulting in a strong gas evolution. The ice bath was removed after 5 min. and the mixture was stirred for a 30 additional minutes. Ethanol (40 mL) was then added, followed by the slow addition of saturated K₂CO₃ solution (100 mL), resulting in a strong gas evolution. Nitrogen was bubbled in the solution for 30 minutes. The mixture was extracted with EtOAc (5x75 mL) and CH₂Cl₂ (5x75 mL). The combined organic layers were dried over MgSO₄ and concentrated under vacuum to yield **2** as a yellow oil (1.88 g, 55 %).

¹H (CDCl₃) δ 8.64 (s, 1H, H₅), 8.53 (s, 1H, H₄), 8.50 (s, 1H, H₃), 4.84 (s, 2H, H₁), 3.48 (bs, 1H, OH).

¹³C (CDCl₃) δ 154.9 (C₂), 143.49 (C_{4/5}), 143.46 (C_{4/5}), 143.0 (C₃), 62.8 (C₁).

- Compound 3

Formula: C₅H₆ClN₂Molecular weight: 128.56 g.mol⁻¹

Aspect: Brown oil

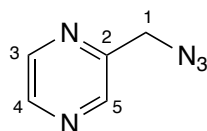
2 (1.88 g, 17.1 mmol) was dissolved in CH₂Cl₂ (30 mL). The flask was cooled to 0°C and SOCl₂ (7 mL) was added under a nitrogen stream. The ice bath was removed and the mixture was stirred for 30 minutes. The completion of the reaction was checked by TLC (100 % EtOAc). The flask was cooled back to 0°C and a saturated solution of Na₂CO₃ was slowly added, resulting in a gas evolution, until basic pH. Water (20 mL) was then added, the organic layer was collected, the aqueous layer was then

extracted CH_2Cl_2 (4x50 mL). The combined organic layers were dried over MgSO_4 and finally concentrated under vacuum to yield **3** as a brown liquid (1.80 g, 82 %).

^1H (CDCl_3) δ 8.75 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 1H, H_5), 8.60-8.51 (m, 2H, H_{4+3}), 4.70 (s, 2H, H_1).

^{13}C (CDCl_3) δ 152.3 (C_2), 144.5 ($\text{C}_{3/4/5}$), 144.2 ($\text{C}_{3/4/5}$), 144.1 ($\text{C}_{3/4/5}$), 44.0 (C_1).

• Compound 4



Formula: $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_5$

Molecular weight: $135.13 \text{ g.mol}^{-1}$

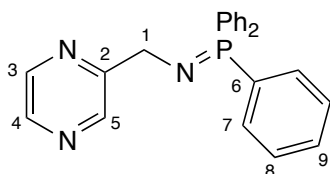
Aspect: Yellow oil

3 (1.80 g, 14.0 mmol) was dissolved in DMSO (37 mL), NaN_3 (1.18 g, 1.3 equiv., 18.2 mmol) was then added as a solid. The mixture was stirred for 3 hours at 55°C . The flask was cooled back to room temperature and water (40 mL) was added. The mixture was extracted with Et_2O (4x50 mL), the combined organic layer was washed with water (2x80 mL) and brine (80 mL), dried over MgSO_4 and finally concentrated under vacuum to yield 1.18 g of the **4** as a yellow liquid (62 %).

^1H (CDCl_3) δ 8.62 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 1H, H_5), 8.58-8.50 (m, 2H, H_{4+3}), 4.51 (s, 2H, H_1).

^{13}C (CDCl_3) δ 151.5 (C_2), 144.37 ($\text{C}_{3/4/5}$), 144.35 ($\text{C}_{3/4/5}$), 143.8 ($\text{C}_{3/4/5}$), 53.3 (C_1).

• Compound **L**^{Pyra}



Formula: $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{P}$

Molecular weight: $369.40 \text{ g.mol}^{-1}$

Aspect: White solid

In a Schlenk flask, **4** (1.15 g, 8.51 mmol) was dissolved in Et_2O (15 mL) and PPh_3 (2.23 g, 1 equiv., 8.50 mmol) was added as a solid. The mixture was stirred for 4 hours at 30°C under a slight static vacuum. The completion of the reaction was checked by $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR. Then pentane (40 mL) was added. The flask was sonicated for 10 min and vigorously stirred for 1 h to complete the precipitation. The white solid was filtered under nitrogen and washed with pentane (3x10 mL). Finally, it was dried under high vacuum for 2 h to yield **L^{Pyra}** as a white solid (2.51 g, 80 %).

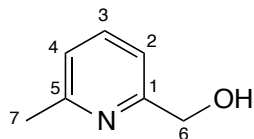
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (THF- d_8) δ 10.7 (s, $\text{N}=\text{P}$)

^1H (THF- d_8) δ 9.17 (s, 1H, H_5), 8.27-8.24 (m, 2H, H_{4+3}), 7.83-7.64 (m, 6H, H_7), 7.57-7.37 (m, 9H, H_{8+9}), 4.42 (d, $^3J_{\text{PH}} = 14.3$ Hz, 2H, H_1).

^{13}C (THF- d_8) δ 161.7 (d, $^3J_{\text{PC}} = 26.0$ Hz, C_2), 145.1 (C_3), 143.1 (d, $^4J_{\text{PC}} = 1.3$ Hz, C_5), 142.4 (C_4), 133.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 9.0$ Hz, C_7), 132.8 (d, $^1J_{\text{PC}} = 96.3$ Hz, C_6), 131.8 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.8$ Hz, C_9), 129.0 (d, $^3J_{\text{PC}} = 11.9$ Hz, C_8), 50.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 2.2$ Hz, C_1).

IV. Fourth Chapter

• Compound 1

Formula: C₇H₉NOMolecular weight: 123.15 g.mol⁻¹

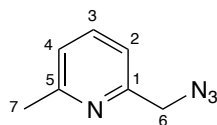
Aspect: Brown liquid

2,6-lutidine N-oxide (1.23 g, 10 mmol) was dissolved in DCM (40 mL), then trifluoroacetic anhydride (4 mL) was added dropwise. The flask was equipped with a condenser and heated at reflux (50°C) under N₂ for one hour. The brown resulting mixture was cooled to room temperature and a 50% NaOH solution (5 mL) was slowly added, then the mixture was heated at reflux again for one hour. To the cooled solution, water (10 mL) was added and the organic layer was separated, the aqueous layer was extracted with DCM (2x25 mL), the combined organic layers were dried over MgSO₄ and the solvent was evaporated under reduced pressure to yield **1** as a light-brown liquid (962 mg, 78 %).

¹H (CDCl₃) 7.55 (t, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H, H₃), 7.04 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H, H_{2/4}), 7.03 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H, H_{2/4}), 4.71 (s, 2H, H₆), 4.33 (b, 1H, OH), 2.53 (s, 3H, H₇).

¹³C (CDCl₃) δ 158.4 (C₅), 157.5 (C₁), 137.1 (C₃), 121.9 (C₄), 117.6 (C₂), 64.1 (C₆), 24.3 (C₇).

• Compound 2

Formula: C₇H₉N₄Molecular weight: 148.17 g.mol⁻¹

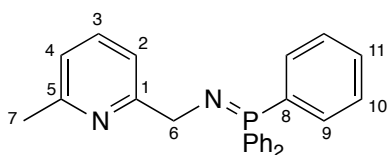
Aspect: Brown liquid

In a Schlenk flask, **1** (970 mg, 7.88 mmol) and diphenylphosphoryl azide (2.21 mL, 1.3 equiv., 10.2 mmol) were dissolved in anhydrous toluene (20 mL), the mixture was cooled to 0°C and DBU (1.53 mL, 1.3 equiv., 10.2 mmol) was added dropwise during a period of 5 minutes. The mixture was stirred at 0°C for 2 hours and at room temperature for 15 hours. The resulting mixture was made acidic by the addition of a 6 M HCl solution (20 mL). The aqueous layer was washed toluene (2x25 mL), then the pH was rise to 14 by the addition of a 50 % NaOH solution, the mixture was extracted with CH₂Cl₂ (3x25 mL), the combined organic layers were washed with brine (25 mL) and dried over MgSO₄, solvents were evaporated under reduced pressure to yield **2** as a yellow oil (945 mg, 81 %).

¹H (CDCl₃) δ 7.59 (t, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H, H₃), 7.14 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H, H_{2/4}), 7.09 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H, H_{2/4}), 4.44 (s, 2H, H₆), 2.55 (s, 3H, H₇).

¹³C (CDCl₃) δ 158.7 (C₅), 155.0 (C₁), 137.3 (C₃), 122.6 (C₄), 119.0 (C₂), 55.8 (C₆), 24.5 (C₇).

• Compound 3

Formula: C₂₅H₂₃N₂PMolecular weight: 382.44 g.mol⁻¹

Aspect: Yellow oil

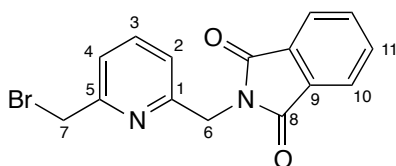
In a Schlenk flask, **2** (295 mg, 1.99 mmol) was dissolved in diethyl ether (15 mL), PPh₃ (522 mg, 1.99 mmol) was added as a solid. After few seconds, a nitrogen evolution was potent, the mixture was stirred for 5 h at room temperature. The solvent was evaporated under reduced pressure; the resulting yellow oil was washed with petroleum ether to yield **3** as a yellow viscous oil (744 mg, 98 %).

³¹P {¹H} NMR (CD₂Cl₂) δ 10.4.

¹H (CD₂Cl₂) δ 7.73-7.64 (m, 7H, H₃₊₉), 7.56-7.41 (m, 10H, H₄₊₁₀₊₁₁), 6.91 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H, H₂), 4.35 (d, ³J_{PH} = 16.5 Hz, 2H, H₆), 2.41 (s, 3H, H₇).

¹³C (CD₂Cl₂) δ 165.5 (d, ³J_{PC} = 23.2 Hz, C₁), 156.9 (s, C₅), 136.7 (s, C₃), 132.8 (d, ²J_{PC} = 9.0 Hz, C₉), 132.9 (d, ¹J_{PC} = 105.8, C₈), 131.6 (d, ⁴J_{CP} = 2.2 Hz, C₁₁), 128.8 (d, ³J_{PC} = 11.4 Hz, C₁₀), 120.4 (s, C₄), 118.4 (s, C₂), 51.5 (d, ²J_{PC} = 3.1 Hz, C₆), 24.5 (s, C₇).

• Compound 4 (CAS: 192379-53-6)



Formula: C₁₅H₁₁BrN₂O₂

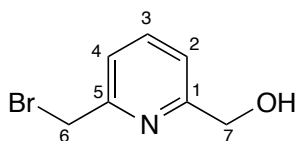
Molecular weight: 331.16 g.mol⁻¹

Aspect: White powder

2,6-dibromomethylpyridine (795 mg, 3 mmol) was dissolved in 30 mL of DMF, potassium phthalimide (556 mg, 3 mmol) and K₂CO₃ (622 mg, 4.5 mmol) were then added. The mixture was stirred overnight at room temperature. The reaction was quenched with water (25 mL) and extracted with Et₂O (3x50 mL). The combined organic layers were washed with water (2x50 mL) and brine (50 mL), dried over MgSO₄ and concentrated under reduced pressure. The crude mixture was separated on column chromatography (silica gel) using EtOAc/Petroleum ether as eluent (2:8 to 5:5). 2,6-dibromomethylpyridine was recovered (183 mg, 23 %), **5** was obtained as a white powder (418 mg, 42 %).

¹H (CDCl₃) δ 7.97-7.87 (m, 2H, H₁₀), 7.82-7.74 (m, 2H, H₁₁), 7.66 (t, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1H, H₃), 7.36 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1H, H₄), 7.16 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1H, H₂), 5.04 (s, 2H, H₆), 4.49 (s, 2H, H₇).

• Compound 6_{Br}²² (CAS: 40054-01-1)



Formula: C₇H₈BrNO

Molecular weight: 202.05 g.mol⁻¹

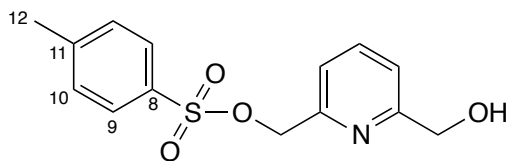
Aspect: White solid

The diol **5** (10 g) was added a solution of 48% HBr (90 mL) and heated at reflux (130°C) for 1 hour. The mixture was cooled to room temperature and water (40 mL) was added, the solution was neutralized by the slow addition of 25% NaOH. The mixture was then extracted with CH₂Cl₂ (5x175 mL), the combined organic layers were dried with MgSO₄ and the solvents were removed under reduced pressure. The crude mixture was purified by chromatography on silica gel by eluting first with CH₂Cl₂ to yield the dibromo-compound (1.33 g, 7%), then with Et₂O to yield **6_{Br}** as a white solid in 38% yield (5.57 g).

¹H (CDCl₃) δ 7.70 (t, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H, H₃), 7.35 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1H, H₄), 7.17 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1H, H₂), 4.76 (d, 2H, H₇), 4.55 (s, 2H, H₆), 3.70 (b, 1H, OH).

¹³C (CDCl₃) δ 159.1 (C₁), 155.9 (C₅), 137.9 (C₃), 122.2 (C₄), 119.9 (C₂), 64.0 (C₇), 33.6 (C₆).

• Compound **6_{OTs}**²³ (CAS: 816467-91-1)



Formula: C₁₄H₁₅NO₄S

Molecular weight: 293.34 g.mol⁻¹

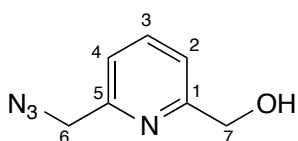
Aspect: Pink oil

The diol **5** (2 g), Ag₂O (5.6 g) and KI (0.50 g) were suspended in DCM (100 mL) and cooled to -20°C, then TsCl (3 g) was added as a solid. The reaction mixture was allowed to warm-up to room temperature and stirred for 3 hours. The crude mixture was filtered over a pad of silica (3 cm), which was washed with EtOAc (20 mL). The mixture was concentrated to dryness under vacuum and separated by column chromatography. When eluting with DCM, the bis-tosylated product was obtained and finally elution with EtOAc afforded **6_{OTs}** as a pink oil (3.08 g, 73 %).

¹H (CDCl₃) δ 7.83 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 2H, H₉), 7.70 (t, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1H, H₃), 7.35 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 2H, H₁₀), 7.34 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1H, H₄), 7.18 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1H, H₂), 5.15 (s, 2H, H₇), 4.70 (s, 2H, H₆), 3.43 (b, 1H, OH), 2.45 (s, 3H, H₁₂).

¹³C (CDCl₃) δ 159.0 (C₁), 152.7 (C₅), 145.3 (C₈), 137.9 (C₃), 132.9 (C₁₁), 130.0 (C₉), 128.2 (C₁₀), 120.7 (C₄), 120.3 (C₂), 71.5 (C₇), 63.9 (C₆), 21.6 (C₁₂).

• Compound **7** (CAS: 816467-92)



Formula: C₇H₈N₄O

Molecular weight: 164.16 g.mol⁻¹

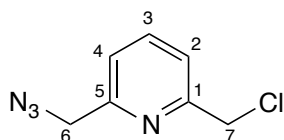
Aspect: Yellow oil

6_{OTs} (3.25 g, 11.1 mmol) was dissolved in DMSO (35 mL), then NaN₃ (1.08 g, 16.7 mmol, 1.5 equiv.) was added and the mixture was heated at 60°C for 1h30. The flask was cooled to room temperature and water (40 mL) was added, the mixture was extracted with CH₂Cl₂ (4x40 mL). The combined organic layers were washed with water (2x80 mL) and brine (80 mL), then dried over MgSO₄ and subjected to rotary evaporation to yield **7** as a yellow oil which solidify upon standing and cooling (1.51 g, 9.2 mmol, 83%).

¹H (CDCl₃) δ 7.72 (t, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H, H₃), 7.24 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H, H₄), 7.20 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H, H₂), 4.77 (d, ³J_{HH} = 5.0 Hz, 2H, H₇), 4.48 (s, 2H, H₆), 3.72 (bt, ³J_{HH} = 5.0 Hz, 1H, OH).

¹³C (CDCl₃) δ 159.3 (C₁), 155.0 (C₅), 137.9 (C₃), 120.6 (C₄), 119.9 (C₂), 64.0 (C₇), 55.4 (C₆).

• Compound **8_{Cl}**



Formula: C₇H₇ClN₄

Molecular weight: 182.61 g.mol⁻¹

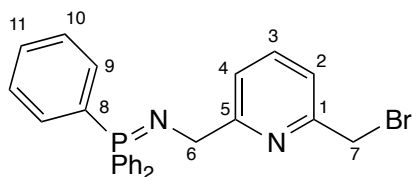
Aspect: Yellow oil

7 (1.26 g, 7.68 mmol) was dissolved in DCM (5 mL), SOCl₂ (10 mL) was slowly added at 0°C under stirring. The mixture was stirred for 1h30. The mixture was quenched and neutralized by the slow addition of a saturated Na₂CO₃ solution resulting in a vigorous gas evolution. The mixture was extracted with EtOAc (3x40 mL), the combined organic layers were dried with MgSO₄ and subjected to rotary evaporation to give **8_{Cl}** as a clear oil in nearly quantitative yield (1.39 g, 7.61 mmol, 99%).

^1H (CDCl_3) δ 7.77 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 1H, H₃), 7.45 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 1H, H₂), 7.30 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 1H, H₄), 4.67 (d, 2H, H₇), 4.49 (s, 2H, H₆).

^{13}C (CDCl_3) δ 156.8 (C₁), 155.4 (C₅), 138.2 (C₃), 122.1 (C₂), 121.3 (C₄), 55.5 (C₇), 46.6 (C₇).

• Compound 9_{Br}



Formula: $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{BrN}_2\text{P}$

Molecular weight: $477.38 \text{ g.mol}^{-1}$

Aspect: Yellow solid

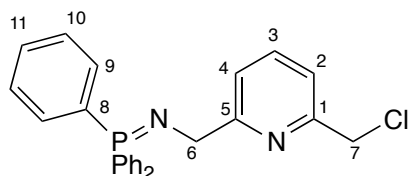
To a solution of **8_{Br}** (220 mg, 0.90 mmol) in Et_2O (8 mL) was added PPh_3 (237 mg, 0.90 mmol) resulting in a slow nitrogen evolution. The solution was stirred overnight resulting in the formation of a yellow solid. Petroleum ether (20 mL) was added to enhance the precipitation and the mixture was filtered. The solid was dried and obtained as a yellow powder in a 78 % yield (337 mg).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF-d^8) δ 7.5 (N= PPh_3)

^1H NMR (THF-d^8) δ 7.91 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 1H, H₂), 7.76-7.70 (m, 6H, H₁₀), 7.63 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1H, H₃), 7.51-7.41 (m, 9H, H₉₊₁₁), 7.21 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 1H, H₄), 4.44 (s, 2H, H₇), 4.34 (d, $^3J_{\text{PH}} = 14.6$ Hz, 2H, H₆).

^{13}C (CD_2Cl_2) δ 155.8 (C₁), 137.2 (C₃), 133.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 8.8$ Hz, C₉), 131.8 (C₁₁), 129.0 (d, $^3J_{\text{PC}} = 11.4$ Hz, C₁₀), 121.1 (C₂), 120.7 (C₄), 51.3 (C₆), 35.0 (C₇). C₈ and C₅ were not observed.

• Compound 9_{Cl}



Formula: $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{ClN}_2\text{P}$

Molecular weight: $416.88 \text{ g.mol}^{-1}$

Aspect: Yellow solid

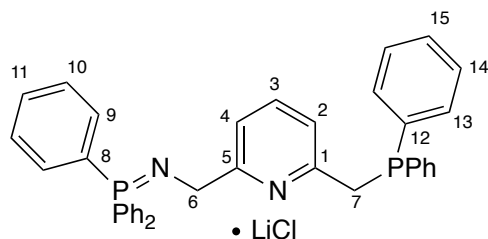
To a solution of **8_{Cl}** (200 mg, 1.1 mmol) in Et_2O (10 mL) was added PPh_3 (289 mg, 1.1 mmol) resulting in a slow nitrogen evolution. The solution was stirred overnight. A $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR of the crude revealed a peak at 6.6 ppm characteristic of the iminophosphorane and traces of remaining PPh_3 and O=PPh_3 . The solvent was removed under vacuum and the resulting foam was precipitated into powder by the addition of petroleum ether (30 mL) and sonication. This mixture was filtered and washed with petroleum ether (10 mL). The product were isolated as a yellow powder (202.4 mg, 44 %).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2) δ 6.6 (N= PPh_3)

^1H (CD_2Cl_2) δ 7.83 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 1H, H₂), 7.80-7.65 (m, 7H, H₃₊₁₀), 7.63-7.42 (m, 9H, H₉₊₁₁), 7.21 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 1H, H₄), 4.52 (s, 2H, H₇), 4.37 (d, $^3J_{\text{PH}} = 16.4$ Hz, 2H, H₆).

^{13}C (CD_2Cl_2) δ 155.2 (C₁), 137.6 (C₃), 132.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 9.1$ Hz, C₉), 131.9 (C₁₁), 128.9 (d, $^3J_{\text{PC}} = 11.6$ Hz, C₁₀), 121.4 (C₂), 120.3 (C₄), 51.1 (C₆), 47.6 (C₇). C₈ and C₅ were not observed.

• Compound L¹.LiCl



Formula: C₃₇H₃₂ClLiN₂P₂

Molecular weight: 609.00 g.mol⁻¹

Aspect: Yellow solid

In a Schlenk flask, PPh₃ (2.0 g, 7.61 mmol) was dissolved in Et₂O (20 mL), and a solution of 2-(azidomethyl)-6-(chloromethyl)pyridine (1.26 g, 7.61 mmol) in Et₂O (5 mL) was then added via canula resulting in a small nitrogen evolution. The mixture was stirred under a nitrogen flow for 1 h and then closed and stirred overnight. The completion of the Staudinger reaction was then checked by ³¹P NMR (singlet at 6.7 ppm). THF (15 mL) was added. In another Schlenk flask, HPPH₂ (1.32 mL, 7.58 mmol) was dissolved in THF (40 mL), the flask was cooled to -78°C and 1.6M BuLi solution (4.8 mL, 7.68 mmol) was added dropwise. The red mixture of the anion was stirred for 5 min at -78°C and then at 0°C for 15 min. Both Schlenk flasks were cooled to 0°C and the mixture of the phosphide was added via a canula to the iminophosphorane derivative within about 20 min (*ca.* 1 drop/second). The mixture was then stirred at 0°C for 1h. The final mixture may present a deep blue coloration which can be quenched by the addition of 4-5 drops of TMSCl. Solvents were then evaporated until *ca.* 5 mL and pentane (30 mL) was then added. The mixture was sonicated for 5 min leading to the formation of a white powder. The powder was filtered under nitrogen and washed with pentane (3x30 mL) to yield the **L**. LiCl as a white powder in 91% yield (4.195 g, 6.89 mmol).

³¹P {¹H} (THF-d⁸) δ 7.7 (bs, N=PPh₃), -12.0 (s, PPh₂)

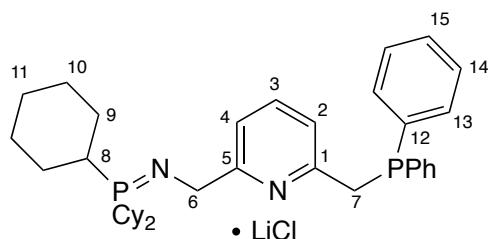
⁷Li (THF-d⁸) δ -0.5 (s, LiCl)

¹H (THF-d⁸) δ 7.83-7.62 (m, 6H, H₉), 7.61 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H, H₄), 7.56-7.37 (m, 13H, H₁₀₊₁₁₊₁₃), 7.36 (t, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H, H₃), 7.27-7.17 (m, 6H, H₁₄₊₁₅), 6.73 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H, H₂), 4.32 (d, ³J_{PH} = 15.1 Hz, 2H, H₆), 3.55 (s, 2H, H₇)

¹³C (THF-d⁸) δ 165.9 (C₅, J_{PC} not visible), 157.1 (d, ²J_{PC} = 8.6 Hz, C₁), 140.2 (d, ¹J_{PC} = 16.8 Hz, C₁₂), 136.3 (s, C₃), 133.6 (d, ²J_{PC} = 19.1 Hz, C₁₃), 133.3 (d, ²J_{PC} = 8.9 Hz, C₉), 132.8 (d, ¹J_{PC} *ca.* 100 Hz, C₈), 131.8 (s, C₁₁), 128.9 (d, ³J_{PC} = 12.1 Hz, C₁₀), 128.8 (d, ³J_{PC} = 6.3 Hz, C₁₄), 128.7 (s, C₁₅), 120.8 (d, ³J_{PC} = 6.7 Hz, C₂), 119.0 (C₄), 51.4 (s, C₆), 39.1 (d, ¹J_{PC} = 16.8 Hz, C₇).

Anal. Calcd for C₃₇H₃₂ClLiN₂P₂: C, 72.97; H, 5.30; N, 4.60. Found: C, 72.84; H, 5.38; N, 4.50.

• Compound L².LiCl



Formula: C₃₇H₅₀ClLiN₂P₂

Molecular weight: 627.15 g.mol⁻¹

Aspect: Off-white solid

In a Schlenk flask, PCy₃ (513 mg, 1.83 mmol) was dissolved in THF (10 mL) and a solution of **8**_{Cl} (334 mg, 1.83 mmol) in THF (5 mL) was added resulting in a pink solution which was refluxed for 2 hours to give a yellow solution. In a separate Schlenk flask, HPPH₂ (344 mg, 1.84 mmol) was dissolved in THF (10 mL), the flask was cooled to -78°C and a 1.5M BuLi solution (1.25 mL, 1.88

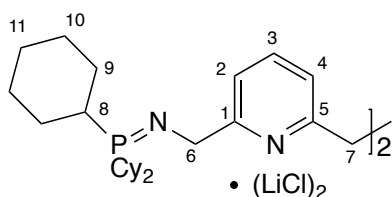
mmol) were added dropwise. The red mixture of the anion was stirred for 5 min at -78°C and then at 0°C for 15 min. Both Schlenk flasks were cooled to 0°C and the mixture of the anion was added via cannula to the other flask in about 20 min (*ca.* 1 drop/second). The mixture was then stirred at 0°C for 1h. Solvents were then evaporated to give an off-white solid which was then suspended in pentane (5 mL). After filtration and washing with pentane (5 mL), an off-white solid was obtained (1.03 g, 90 %).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (THF- d^8) δ 30.4 (bs, $\text{N}=\text{PCy}_3$), -10.0 (s, PPh_2)

^1H (THF- d^8) δ 7.68-7.56 (m, 4H, H_{13}), 7.38 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1H, H_3), 7.34-7.25 (m, 7H, $\text{H}_{4+14+15}$), 4.32 (d, $^3J_{\text{PH}} = 15.1$ Hz, 2H, H_6), 3.94 (bs, 2H, H_7), 2.32 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 11.4$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 24.0$ Hz, 3H, H_8), 2.03-1.13 (m, 30H, $\text{H}_{9+10+11}$)

Anal. Calcd for $\text{C}_{37}\text{H}_{50}\text{ClLiN}_2\text{P}_2$: C, 70.86; H, 8.04; N, 4.47. Found: C, 70.76; H, 8.19; N, 4.22.

• Compound 11. $(\text{LiCl})_2$



Formula: $\text{C}_{50}\text{H}_{80}\text{Cl}_2\text{Li}_2\text{N}_4\text{P}_2$

Molecular weight: $883.93 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Aspect: White solid

In a Schlenk flask, $\mathbf{8}_{\text{Cl}}$ (243.5 mg, 1.33 mmol) and PCy_3 (374 mg, 1.33 mmol) were stirred in toluene (7.5 mL) at room temperature for 30 minutes resulting in a pink solution (presence of the phosphazide) and for 1 hour at 80°C to give a yellow solution of the iminophosphorane. In a separate Schlenk flask, LiP^tBu_2 (203 mg, 1.33 mmol) was suspended in toluene (10 mL). Both flasks were cooled to -78°C and the solution of the iminophosphorane was added via a cannula to the solution of the phosphide. The mixture was stirred at -78°C for 1 hour and allowed to slowly warm to room temperature. The toluene was evaporated under vacuum and the resulting solid was suspended in petroleum ether (20 mL) by sonication. This solid was filtered and washed with petroleum ether (20 mL). Then, the solid was extracted with Et_2O (2x20 mL). After evaporation of the solvent, $\mathbf{11}(\text{LiCl})_2$ (60 mg) was isolated as a white powder.

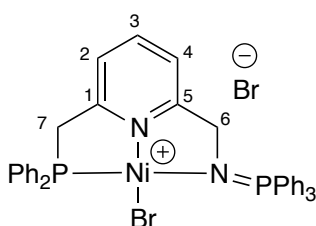
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ 38.0 (s, $\text{N}=\text{PCy}_3$)

^1H (C_6D_6) δ 7.10 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 2H, H_3), 6.67 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 2H, H_2), 6.64 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 2H, H_4), 4.32 (d, $^3J_{\text{PH}} = 11.8$ Hz, 4H, H_6), 3.78 (s, 4H, H_7), 2.39 (dd, $^2J_{\text{PH}} = 12.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 12.2$ Hz, 6H, H_8), 2.21-0.97 (s, 60H, $\text{H}_{9+10+11}$)

^{13}C (THF- d^8) δ 164.9 (d, $^3J_{\text{PC}} = 17.1$ Hz, C_1), 162.9 (C_5), 136.7 (C_3), 120.7 (C_4), 111.7 (C_2), 52.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.9$ Hz, C_6), 40.5 (C_7), 34.9 (d, $^1J_{\text{PC}} = 56.9$ Hz, C_8), 27.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7.2$ Hz, C_9), 27.6 (d, $^3J_{\text{PC}} = 1.5$ Hz, C_{10}), 26.8 (C_{11}).

Anal. Calcd for $\text{C}_{50}\text{H}_{80}\text{Cl}_2\text{Li}_2\text{N}_4\text{P}_2$: C, 67.94; H, 9.12; N, 6.34. Found: C, 65.33; H, 10.22; N, 5.25.

• Compound $[\text{L}^1\text{NiBr}]\text{Br}$



Formula: $\text{C}_{37}\text{H}_{32}\text{Br}_2\text{N}_2\text{NiP}_2$

Molecular weight: $785.11 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

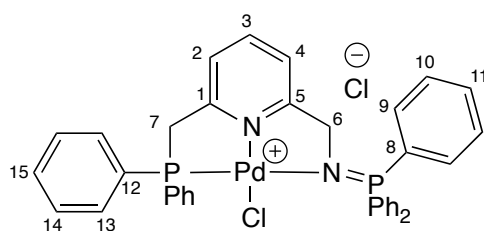
Aspect: Red solid

In a centrifugation tube, L^1LiCl (190 mg, 0.31 mmol) and $[\text{NiBr}_2(\text{DME})]$ (78.9 mg, 0.31 mmol) were stirred in THF (5 mL) overnight leading to the formation of a red precipitate. After centrifugation, the supernatant was removed and a 1/1 mixture of THF and pentane (5 mL) was added. After 5 minutes of stirring, the mixture was centrifuged and the supernatant was removed. Finally pentane (5 mL) was added and the operation was repeated. The resulting red powder was dried under high vacuum for 1 h to yield $[\text{L}^1\text{NiBr}]\text{Br}$ (157 mg, 0.20 mmol, 65 %).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) δ 36.0 (s, $\text{N}=\text{PPh}_3$ and PPh_2)

^1H (CDCl_3) δ 7.89-7.03 (m, 28H, H_{ar}), 4.76 (bd, $^2J_{\text{PH}}$ ca. 12 Hz, 2H, H_7), 4.50 (bd, J_{PH} ca. 8 Hz, 2H, H_6).

• Compound $[\text{L}^1\text{PdCl}]\text{Cl}$



Formula: $\text{C}_{37}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{Pd}$

Molecular weight: $742.94 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Aspect: Yellow solid

In a Schlenk flask, $[\text{PdCl}_2(\text{COD})]$ (544 mg, 1.91 mmol) was suspended in THF (25 mL) and L^1LiCl (1.16g, 1.91 mmol) added as a solid, THF (5 mL) was added to clean the walls of the Schlenk. The mixture was sonicated for 1 min and stirred at 50°C for 2 h. After cooling to room temperature a yellow precipitate was formed. The precipitate was filtered under nitrogen and washed with THF (2x10 mL) and Et_2O (2x10 mL) and finally dried under high vacuum for 2 h to yield $[\text{L}^1\text{PdCl}]\text{Cl}$ as a pale-yellow powder (1.136 g, 1.25 mmol, 80%).

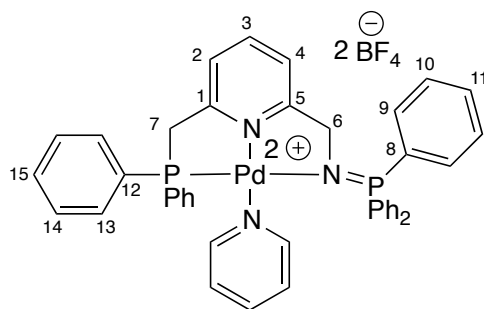
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2) δ 35.1 (d, $^3J_{\text{PP}} = 10.5 \text{ Hz}$, PPh_2), 33.9 (d, $^3J_{\text{PP}} = 10.5 \text{ Hz}$, $\text{N}=\text{PPh}_3$)

^1H (CD_2Cl_2) δ 8.26 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.9 \text{ Hz}$, 1H, H_2), 8.06-7.79 (m, 11H, H_{3+9+13}), 7.78-7.66 (m, 3H, H_{11}), 7.66-7.44 (m, 12H, $\text{H}_{10+14+15}$), 7.20 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.9 \text{ Hz}$, 1H, H_4), 4.93 (d, $^2J_{\text{PH}} = 13.1 \text{ Hz}$, 2H, H_7), 4.60 (dd, $J_{\text{PH}} = 6.7, 2.1 \text{ Hz}$, 2H, H_6).

^{13}C (CD_2Cl_2) δ 166.1 (d, $^3J_{\text{PC}} = 18.9 \text{ Hz}$, C_5), 160.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 3.6 \text{ Hz}$, C_1), 140.6 (s, C_3), 134.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 9.9 \text{ Hz}$, C_9), 133.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.4 \text{ Hz}$, C_{13}), 133.6 (s, C_{11}), 132.7 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.9 \text{ Hz}$, C_{15}), 129.6 (d, $^3J_{\text{PC}} = 11.9 \text{ Hz}$, C_{14}), 129.2 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.5 \text{ Hz}$, C_{10}), 127.7 (d, $^1J_{\text{PC}} = 56.1 \text{ Hz}$, C_{12}), 126.3 (d, $^1J_{\text{PC}} = 101.3 \text{ Hz}$, C_8), 123.7 (d, $^3J_{\text{PC}} = 14.1 \text{ Hz}$, C_2), 120.2 (s, C_4), 59.8 (s, C_6), 45.1 (d, $^1J_{\text{PC}} = 34.1 \text{ Hz}$, C_7).

Anal. Calcd for $\text{C}_{37}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{Pd}$: C, 59.74; H, 4.34; N, 3.77. Found: C, 59.85; H, 4.35; N, 3.81.

• Compound $[\text{L}^1\text{Pd}(\text{py})](\text{BF}_4)_2$



Formula: $\text{C}_{37}\text{H}_{32}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_3\text{P}_2\text{Pd}$

Molecular weight: $925.74 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Aspect: Yellow solid

In a Schlenk flask, $[\text{LPdCl}]\text{Cl}$ (100 mg, 0.13 mmol) and AgBF_4 (52.3 mg, 0.27 mmol) were stirred for 1 hour in a mixture of dichloromethane (5 mL) and pyridine (1 mL). The silver bromide salt was

filtered and Et₂O (20 mL) was added leading to the precipitation of a yellowish solid. The precipitate was filtered and washed with Et₂O (10 mL). After drying under vacuum, [L¹Pd(py)](BF₄)₂ (72.1 mg, 60%) was isolated.

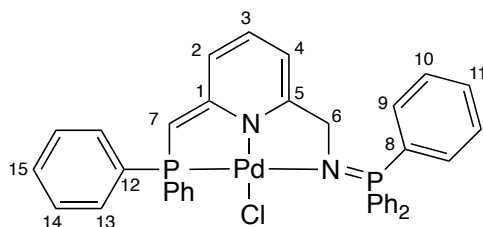
³¹P {¹H} (CD₂Cl₂) δ 37.1 (d, ³J_{PP} = 10.4 Hz, N=P), 36.9 (d, ³J_{PP} = 10.4 Hz, PPh₂)

¹H NMR (CD₂Cl₂) δ 9.27 (dd, *J*_{HH} = 6.5, 1.5 Hz, 1H, H_π), 8.76 (dd, *J*_{HH} = 6.5, 1.5 Hz, 1H, H_π), 7.98-7.47 (m, 30H, H_{3+4+9-15+π}), 7.22 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 1H, H₂), 4.63 (dd, *J*_{PH} = 6.0, 2.7 Hz, 2H, H₆), 4.47 (d, ²J_{PH} = 12.7 Hz, 2H, H₇)

¹³C NMR (CD₂Cl₂) δ 166.6 (d, ⁴J_{PC} ca. 17 Hz, C₅), 159.7 (d, ³J_{PC} = 3.7 Hz, C₁), 152.0 (s, C_π), 140.7 (s, C₃), 140.5 (s, C_i), 140.3 (s, C_π), 134.3 (d, ²J_{PC} = 9.4 Hz, C₉), 133.7 (d, ⁴J_{PC} = 2.7 Hz, C₁₁), 133.4 (d, ²J_{PC} = 11.0 Hz, C₁₃), 133.0 (d, ⁴J_{PC} = 2.8 Hz, C₁₅), 129.7 (d, ³J_{PC} = 11.4 Hz, C₁₄), 129.3 (d, ³J_{PC} = 12.0 Hz, C₁₀), 127.6 (d, ¹J_{PC} = 42.8 Hz, C₁₂), 127.1 (s, C_π), 126.2 (d, ¹J_{PC} = 102.7 Hz, C₈), 122.5 (d, ³J_{PC} = 14.2 Hz, C₂), 120.4 (s, C₄), 59.85 (s, C₆), 45.1 (d, ¹J_{PC} = 33.0 Hz, C₇)

¹⁹F (CD₂Cl₂) δ -151.4 (s, BF₄).

• Compound [L^{1*}PdCl]



Formula: C₃₇H₃₁ClN₂P₂Pd

Molecular weight: 707.48 g.mol⁻¹

Aspect: Brown solid

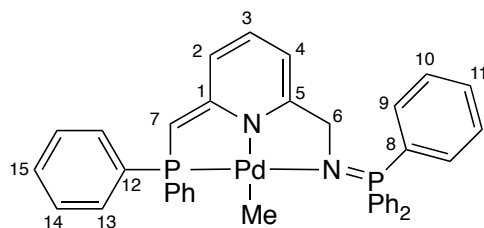
THF (5 mL) was added to a Schlenk flask containing [L¹PdCl]Cl **1** (75.1 mg, 0.1 mmol) and KHMDS (20.2 mg, 0.1 mmol). The mixture turned dark within seconds and was stirred for an extra hour. Then, petroleum ether (20 mL) was added resulting in precipitation of the complex. After filtration under nitrogen, the obtained solid was washed with petroleum ether (2x10 mL). The product was then extracted from the precipitate using dichloromethane (2x10 mL).³² It might be mentioned that dichloromethane solution of [L^{1*}PdCl] are stable for hours but leads to degradation of the product if heated or kept for several days. The solvent was then evaporated under vacuum and the product dried under high vacuum to furnish [L^{1*}PdCl] as a brown solid in 43 % yield (30.2 mg).

³¹P {¹H} (THF-d⁸) δ 34.8 (d, ³J_{PP} = 11.5 Hz, PPh₂), 32.9 (d, ³J_{PP} = 11.5 Hz, N=PPh₃)

¹H (THF-d⁸) δ 7.94-7.83 (m, 6H, H₉), 7.83-7.75 (m, 4H, H₁₃), 7.64-7.55 (m, 3H, H₁₁), 7.54-7.45 (m, 6H, H₁₀), 7.33-7.18 (m, 6H, H₁₄₊₁₅), 6.53 (ddd, ³J_{HH} = 9.0, 6.6 Hz, ⁴J_{PH} = 2.4 Hz, 1H, H₃), 6.19 (d, ³J_{HH} = 9.0 Hz, 1H, H₄), 5.25 (d, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 1H, H₂), 4.06 (d, ³J_{PH} = 7.3 Hz, 2H, H₆), 3.23 (d, ²J_{PH} = 3.5 Hz, 1H, H₇).

¹³C (THF-d⁸) δ 170.8 (d, ²J_{PC} = 16.1 Hz, C₁), 162.8 (d, ³J_{PC} = 18.0 Hz, C₅), 137.7 (d, ¹J_{PC} = 58.1 Hz, C₁₂), 134.8 (d, ²J_{PC} = 9.7 Hz, C₉), 133.9 (s, C₃), 133.3 (d, ²J_{PC} = 10.8 Hz, C₁₃), 133.3 (d, ⁴J_{PC} = 3.0 Hz, C₁₁), 129.6 (d, ⁴J_{PC} = 2.9 Hz, C₁₅), 128.9 (d, ³J_{PC} = 12.3 Hz, C₁₀), 128.5 (d, ¹J_{PC} = 99.4 Hz, C₈), 128.1 (d, ³J_{PC} = 11.1 Hz, C₁₄), 111.8 (d, ⁴J_{PC} = 23.1 Hz, C₂), 96.6 (s, C₄), 59.7 (d, ¹J_{PC} = 74.6 Hz, C₇), 58.5 (d, ²J_{PC} = 2.4 Hz, C₆).

• Compound [L^{1*}PdMe]



Formula: C₃₈H₃₄N₂P₂Pd

Molecular weight: 687.06 g.mol⁻¹

Aspect: Red solid

In a Schlenk flask, toluene (7.5 mL) was added to L.LiCl (240.9 mg, 0.40 mmol) [PdMe₂(TMEDA)] (100 mg, 0.40 mmol). The mixture was stirred at room temperature for 30 minutes and filtered. The filtrate was kept at room temperature overnight without stirring resulting in the formation of an orange micro-crystalline material and a dark-red solution. The mixture was purged and back filled with nitrogen and kept without stirring for 2 extra days. After that, the Schlenk was cooled to -20°C for 2 hours. While cold, the mixture was filtered and the solid was washed with Et₂O (2x5 mL), petroleum ether (2x5 mL) and finally dried under high vacuum to yield [L^{1*}PdMe] (152 mg, 0.22 mmol, 56 %).

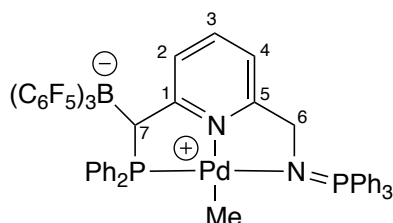
³¹P {¹H} NMR (THF-d⁸) δ 33.7 (d, ³J_{PP} = 8.3 Hz, N=P), 29.0 (d, ³J_{PP} = 8.3 Hz, PPh₂)

¹H NMR (THF-d⁸) δ 7.86 (dd, J_{PH} = 11.7, J_{HH} = 7.6 Hz, 6H, H₉), 7.79-7.56 (m, 7H, H₁₁₊₁₃), 7.55-7.36 (m, 6H, H₁₀), 7.26-7.14 (m, 6H, H₁₄₊₁₅), 6.45 (dd, ³J_{HH} = 8.5, 6.8 Hz, 1H, H₃), 6.04 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 1H, H₄), 5.19 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 1H, H₂), 4.08 (d, ³J_{PH} = 7.8, 2H, H₆), 3.13 (d, ²J_{PH} = 3.3 Hz, 1H, H₇), -0.83 (d, ³J_{PH} ca. 2 Hz, 3H, CH₃).

Poorly solubility in THF-d⁸ and slow decomposition in CD₂Cl₂ prevent ¹³C analysis

Anal. Calcd for C₃₈H₃₄N₂P₂Pd: C, 66.43; H, 4.99; N, 4.08. Found: C, 66.38; H, 5.06; N, 3.95.

• Compound [L^{1B}PdMe]



Formula: C₅₈H₃₄BF₁₅N₂P₂Pd

Molecular weight: 1199.04 g.mol⁻¹

Aspect: White solid

In a glove-box, [L^{1*}PdMe] (30 mg, 44 μmol) and B(C₆F₅)₃ (22.4 mg, 44 μmol) were suspended in toluene (3 mL). After 3 hours of stirring the mixture turned clear and was checked in ³¹P {¹H} probing the disappearance of the starting material and the formation of a new product characterized by a doublet of doublet at 47.1 ppm (J = 23.0, 7.5 Hz) and a doublet at 31.1 ppm (J = 7.5 Hz). The mixture was then transferred to a Schlenk flask and the volatiles were removed under vacuum. The solid was then suspended in pentane (3 mL), filtered, then the solid was washed with Et₂O (1 mL) and pentane (2x3 mL) to give an off-white solid which was dried under high vacuum to furnish [L^{1B}PdMe] (39.2 mg, 33 μmol, 75 %).

³¹P {¹H} NMR (Tol-d⁸) δ 47.1 (dd, J = 22.8 Hz, 7.7 Hz, PPh₂), 31.1 (d, ³J_{PP} = 7.7 Hz, N=P)

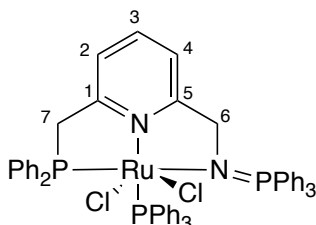
¹¹B NMR (Tol-d⁸) δ -10.5 (s, ν_{1/2} = 27 Hz)

¹H NMR (Tol-d⁸) δ 8.06-7.80 (m, 2H, H_{ar}), 7.62-7.47 (m, ca. 10H, H_{4+ar}), 7.21-6.72 (m, ca. 14H, H_{ar}), 6.62 (m, 2H, H₃₊₇), 5.59 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1H, H₂), ABX system (4.08 (dd, ²J_{HH} = 17.1 Hz, ³J_{PH} = 2.5 Hz, 1H, H_{6a}); 3.79 (dd, ²J_{HH} = 17.1 Hz, ³J_{PH} = 10.7 Hz, 1H, H_{6b})), -0.26 (d, ³J_{PH} ca. 1.5 Hz, 3H, CH₃).

The ^{13}C spectrum of $[\text{L}^{\text{1B}}\text{PdMe}]$ depicts a large number of signals, broaden for a large part because of the presence of the boron and fluorine nucleus and the unsymmetrical nature of the product, only signals of the lutidine backbone are reported and assigned on the basis of HSQC and HMBC experiments: ^{13}C NMR (Tol- d^8) δ 165.9 (s, C_5), 160.5 (d, $^3J_{\text{PC}} = 19.5$ Hz, C_1), 136.2 (s, C_3), 121.0 (bm, C_4), 115.9 (s, C_2), 59.7 (s, C_6), 48.5 (vb, C_7 , only visible in HMBC), -3.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.4$ Hz, CH_3).

Anal. Calcd for $\text{C}_{56}\text{H}_{34}\text{BF}_{15}\text{N}_2\text{P}_2\text{Pd}$: C, 56.09; H, 2.86; N, 2.34. Found: C, 55.90; H, 2.93; N, 2.42.

• Compound $[\text{L}^1\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)]$



Formula: $\text{C}_{55}\text{H}_{47}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{P}_3\text{Ru}$

Molecular weight: $1000.87 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Aspect: Red/orange solid

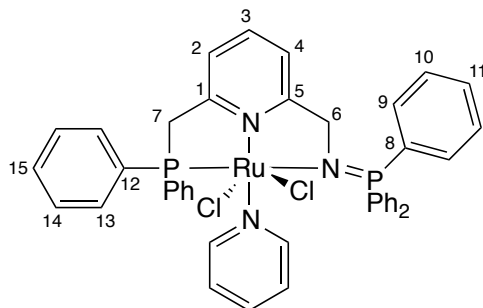
$[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$ (945.1 mg, 0.99 mmol) and $\text{L}^1\cdot\text{LiCl}$ (600 mg, 0.99 mmol) were added to a Schlenk flask and benzene (*ca.* 15 mL) was condensed in. After warming to room temperature and 1h of stirring, the mixture turned to dark brown with a precipitate of LiCl. The solution was filtered the solid was washed with toluene (2x10 mL). After evaporation of the solvents under vacuum, petroleum ether (40 mL) was added, the precipitate formed under sonication was filtered and washed with petroleum ether (5x20 mL) to remove all free PPh_3 (checked by $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR of the crude filtrate). The precipitate was dissolved in THF (75 mL), the solution was reduced to about 10 mL and petroleum ether (20 mL) was added to induce the precipitation of a solid which was filtered and dried overnight under high vacuum to yield $[\text{L}^1\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)]$ as a dark orange powder (883 mg, 0.88 mmol, 88 %).

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR (C_6D_6) δ 56.4 (dd, $^2J_{\text{cis}} = 34.8$ Hz, $^3J_{\text{trans}} = 19.6$ Hz, PPh_2), 46.7 (d, $^3J_{\text{trans}} = 19.6$ Hz, $\text{N}=\text{P}$), 41.1 (d, $^2J_{\text{cis}} = 34.8$ Hz, PPh_3).

^1H NMR (CDCl_3 , -60°C) δ 8.46-6.36 (m, 43H, H_{ar}), AMX system 1 (6.21 (vt, $^2J_{\text{HH}} = 15.4$ Hz, $^3J_{\text{PH}} \sim 16$ Hz, 1H, H_{6a}); 4.30 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 15.4$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 23.6$ Hz, 1H, H_{6b})), AMX system 2 (4.71 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 15.7$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 10.2$ Hz, 1H, H_{7a}); 4.09 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 15.7$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 12.3$ Hz, 1H, H_{7b})).

Anal. Calcd for $\text{C}_{56}\text{H}_{34}\text{BF}_{15}\text{N}_2\text{P}_2\text{Pd}$: C, 66.00; H, 4.88; N, 2.70. Found: C, 65.74; H, 4.73; N, 2.80.

• Compound $[\text{L}^1\text{RuCl}_2(\text{py})]$



Formula: $\text{C}_{42}\text{H}_{37}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{P}_2\text{Ru}$

Molecular weight: $817.69 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Aspect: Red solid

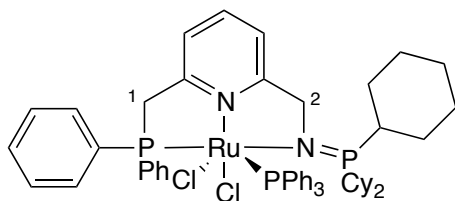
$[\text{RuCl}_2(\text{nbd})(\text{py})_2]$ (100 mg, 0.24 mmol) and $\text{L}^1\cdot\text{LiCl}$ (144.1 mg, 0.24 mmol) were stirred in THF (2.5 mL) for 15 minutes. Then the mixture was cooled to -40°C for 2 days leading to the formation of red crystals which were collected and washed cold THF (0.5 mL) and finally dried under vacuum to yield 124.5 mg of $[\text{L}^1\text{RuCl}_2(\text{py})]$ (64 %).

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR (THF- d^8) δ 60.5 (d, $^3J_{\text{trans}} = 21.6$ Hz), 35.1 (d, $^3J_{\text{trans}} = 21.6$ Hz).

^1H NMR (THF- d^8) δ 8.61 (d, $^3J_{HH} = 5.5$ Hz, 2H, H_π), 7.95-7.59 (m, 6H, H_{ar}), 7.35 (t, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, 1H, H_3), 7.29-6.94 (m, 22H, H_{ar}), 6.73 (d, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, 1H, H_π), 6.43 (t, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, 2H, H_π), 4.70 (d, $^3J_{PH} = 10.5$ Hz, 2H, H_6), 4.24 (d, $^3J_{PH} = 11.4$ Hz, 2H, H_7).

^{13}C NMR (CD_2Cl_2) δ 168.5 (d, $^3J_{PC} = 16.6$ Hz, C_5), 164.3 (d, $^2J_{PC} = 4.7$ Hz, C_1), 156.5 (s, C_π), 140.2 (s, C_π), 137.2 (s, C_3), 134.9 (d, $^2J_{PC} = 9.8$ Hz, C_9), 133.2 (d, $^1J_{PC} = 75.8$ Hz, C_{12}), 134.9 (d, $^2J_{PC} = 9.0$ Hz, C_{13}), 132.2 (d, $^4J_{PC} = 2.8$ Hz, C_{11}), 128.9 (d, $^1J_{PC} = 97.6$ Hz, C_8), 128.9 (d, $^4J_{PC} = 2.8$ Hz, C_{15}), 128.5 (d, $^3J_{PC} = 12.0$ Hz, C_{10}), 127.6 (d, $^3J_{PC} = 8.9$ Hz, C_{14}), 122.8 (s, C_4), 119.4 (d, $^3J_{PC} = 11.3$ Hz, C_2), 116.5 (s, C_π), 59.2 (s, C_6), 44.2 (d, $^1J_{PC} = 29.4$ Hz, C_7).

• Compound $[\text{L}^2\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)]$



Formula: $\text{C}_{55}\text{H}_{65}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{P}_3\text{Ru}$

Molecular weight: 1019.02 g.mol⁻¹

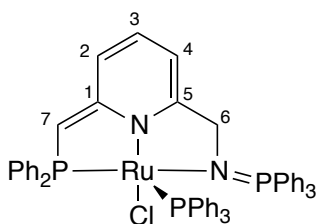
Aspect: Red solid

$[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$ (301.5 mg, 0.31 mmol) and $\text{L}^2\cdot\text{LiCl}$ (197.4 mg, 0.31 mmol) were added to a Schlenk flask and benzene (10 mL) was introduced, the mixture was stirred overnight. Then, the benzene was evaporated under vacuum and the resulting red powder was suspended in petroleum ether (5 mL). The solid was collected by filtration and washed with petroleum ether (3x5 mL). Finally the powder was dried under vacuum to yield $[\text{L}^2\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)]$ (208 mg, 0.2 mmol, 65 %).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (Tol- d^8) δ 54.0-52.8 (m, $\text{N}=\text{PCy}_3$ and PPh_2), 34.1 (d, $^2J_{cis} = 33.1$ Hz).

^1H NMR (Tol- d^8 , -40°C) δ 9.08-8.53 (m, 4H, H_{ar}), 8.01-6.46 (m, *ca.* 24H, H_{ar}), AMX system 1 (6.28 (m, $^2J_{HH} \sim 15$ Hz, 1H, $H_{1/2a}$); 4.59 (m, $^2J_{HH} \sim 15$ Hz, 1H, $H_{1/2b}$)), AMX system 2 (5.11 (m, $^2J_{HH} = 15.2$ Hz, 1H, $H_{1/2a}$); 4.34 (m, $^2J_{HH} \sim 15$ Hz, 1H, $H_{1/2b}$)), 2.35-0.46 (m, 33H, H_{Cy}). Even at low temperature, signals remained very broaden and do not allow the accurate determination of the coupling constants.

• Compound $[\text{L}^1\text{RuCl}(\text{PPh}_3)]$



Formula: $\text{C}_{55}\text{H}_{46}\text{ClN}_2\text{P}_3\text{Ru}$

Molecular weight: 924.41 g.mol⁻¹

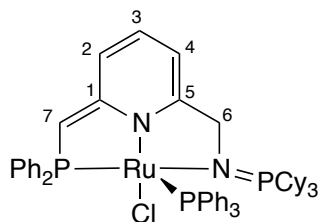
Aspect: Deep red solution

In a glove box, KHMDS (8 mg, 40 μmol) and $[\text{L}^1\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)]$ (20 mg, 40 μmol) were mixed in THF- d^8 (0.75 mL) and stirred for 5 minutes. The solution was filtered and transferred to a J-Young NMR tube for spectroscopic analysis.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6) δ 83.5 (d, $^2J_{cis} = 56.3$ Hz, PPh_3), 51.8 (dd, $^2J_{cis} = 56.3$ Hz, $^3J_{trans} = 19.5$ Hz, PPh_2), 34.9 (d, $^3J_{trans} = 19.5$ Hz, $\text{N}=\text{P}$).

^1H NMR (THF- d^8) δ 8.90-8.68 (m, 2H, H_{ar}), 7.77-7.61 (m, *ca.* 6H, H_{ar}), 7.57-7.40 (m, *ca.* 6H, H_{ar}), 7.26-6.75 (m, *ca.* 26H, H_{ar}), 6.35 (ddd, $^3J_{HH} = 8.7$ and 6.4 Hz, $^5J_{PH} = 1.9$ Hz, 1H, H_3), 6.09 (d, $^3J_{HH} = 8.7$ Hz, 1H, H_4), 5.23 (d, $^3J_{HH} = 6.4$ Hz, 1H, H_2), ABX system (3.95 ($^2J_{HH} = 14.9$ Hz, $^3J_{PH} = 40.9$ Hz, 1H, H_{6a}); 3.94 ($^2J_{HH} = 14.9$ Hz, $^3J_{PH} = -5.9$ Hz, 1H, H_{6b})), 3.70 (d, $^2J_{PH} = 3.5$ Hz, 1H, H_7).

• Compound $[L^{2*}RuCl(PPh_3)]$



Formula: C₅₅H₆₄ClN₂P₃Ru

Molecular weight: 982.55 g.mol⁻¹

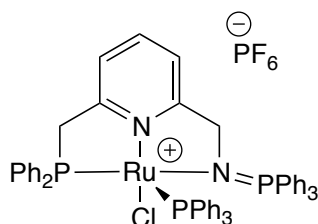
Aspect: Red solid

$[L^{2*}RuCl_2(PPh_3)]$ (102 mg, 0.1 mmol) and KH (40 mg, 1 mmol, 10 equiv.) were added to a Schlenk flask and stirred in THF (2 mL) for 72 h resulting in a deep red solution which was filtered over a pad of celite. The addition of petroleum ether (10 mL) led to the precipitation of the product. After filtration and washing with Et₂O (3 mL), the product was dried under vacuum to yield $[L^{2*}RuCl(PPh_3)]$ (54 mg, 55 %).

³¹P {¹H} NMR (C₆D₆) δ 79.3 (d, ²J_{cis} = 52.2 Hz, PPh₃), 53.8 (d, ³J_{trans} = 21.4 Hz, N=P), 47.0 (dd, ²J_{cis} = 52.2 Hz, ³J_{trans} = 21.4 Hz, PPh₂).

¹H NMR (C₆D₆) 9.18-9.10 (m, ca. 3H, H_{ar}), 7.93-7.77 (m, ca. 2H, H_{ar}), 7.78-7.61 (m, ca. 7H, H_{ar}), 7.29-7.24 (m, ca. 4H, H_{ar}), 7.04-6.89 (m, ca. 7H, H_{ar}), 6.82-6.78 (m, ca. 2H, H_{ar}), 6.47-6.33 (m, 2H, H₃₊₄), 5.43 (d, ³J_{HH} = 5.8 Hz, 1H, H₂), 4.35 (d, ²J_{PH} = 3.0 Hz, 1H, H₇), AMX system (4.19 (²J_{HH} = 15.5 Hz, ³J_{PH} = 21.7 Hz, 1H, H_{6a}); 3.78 (²J_{HH} = 15.5 Hz, ³J_{PH} = 19.3 Hz, 1H, H_{6b})), 1.96-0.59 (m, 33H, H_{Cy}).

• Compound $[L^1RuCl(PPh_3)]PF_6$



Formula: C₅₅H₄₇ClF₆N₂P₄Ru

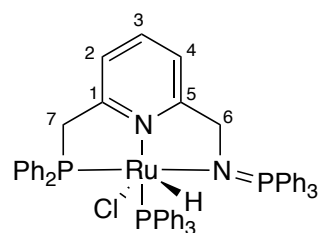
Molecular weight: 1110.38 g.mol⁻¹

Aspect: Deep red solution

In a glove box, AgPF₆ (7.5 mg, 30 μmol) and $[L^1RuCl_2(PPh_3)]$ (30 mg, 30 μmol) were mixed in Tol-d⁸ (0.75 mL) and stirred for 5 minutes. The solution was filtered and transferred to a J-Young NMR tube for spectroscopic analysis.

³¹P {¹H} NMR (Tol-d⁸) δ 85.9 (d, ²J_{cis} = 51.0 Hz, PPh₃), 65.7 (dd, ²J_{cis} = 51.0 Hz, ³J_{trans} = 21.5 Hz, PPh₂), 47.0 (d, ³J_{trans} = 21.5 Hz, N=P), -141.7 (h, ¹J_{PF} = 710 Hz, PF₆).

• Compound $[L^1RuHCl(PPh_3)]$



Formula: C₅₅H₄₈ClN₂P₃Ru

Molecular weight: 966.43 g.mol⁻¹

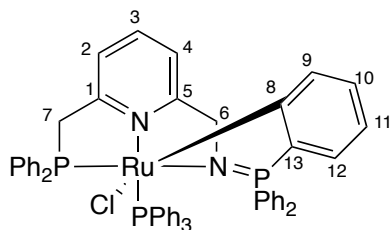
Aspect: Purple solution

In a glove box, $[RuHCl(PPh_3)_3]$.toluene (25.3 mg, 25 μmol) and L¹·LiCl (15.3 mg, 25 μmol) were mixed in C₆D₆ (0.75 mL) and stirred for 30 minutes. The solution was transferred to a J-Young NMR tube for spectroscopic analysis.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6) δ 71.0 (dd, $^2J_{\text{cis}} = 35.2$ Hz, $^3J_{\text{trans}} = 15.7$ Hz, PPh_2), 59.3 (d, $^2J_{\text{cis}} = 35.2$ Hz, PPh_3), 44.1 (d, $^3J_{\text{trans}} = 15.7$ Hz, $\text{N}=\text{P}$).

^1H NMR (C_6D_6) δ 8.23-6.73 (m, *ca.* 41H, H_{ar}), 6.57 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.5$ Hz, 1H, H_{ar}), 5.88 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, 1H, H_{ar}), AMX system1 (5.32 (bs, 1H, H_{7a}), 3.70-3.61 (m, 1H, H_{7a})), 4.88 (bd, 2H, H_{6a+6b}), -16.6 (dd, $^2J_{\text{PH}} = 31.6$ and 22.7 Hz, 1H, RuH).

- Compound $[\text{L}^{1\text{C}}\text{RuCl}(\text{PPh}_3)]$



Formula: $\text{C}_{55}\text{H}_{46}\text{ClN}_2\text{P}_3\text{Ru}$

Molecular weight: 964.41 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Aspect: Red Solid

$[\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3]$.toluene (71.3 mg, 70 μmol) and $\text{L}^1\cdot\text{LiCl}$ (42.7 mg, 70 μmol) were stirred in toluene (5 mL) resulting in a purple solution. The mixture was then refluxed overnight to give a deep red solution. The amount of solvent was reduced to 1.5 mL and petroleum ether (40 mL) was added to enhance the precipitation. The resulting red solid was filtered and washed with petroleum ether (10 mL). After drying under vacuum, $[\text{L}^{1\text{C}}\text{RuCl}(\text{PPh}_3)]$ was isolated as a red solid (38.6 mg, 57 %).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6) δ 53.3 (d, $^2J_{\text{cis}} = 31.0$ Hz, PPh_2), 48.4 (d, $^2J_{\text{cis}} = 31.0$ Hz, PPh_3), 48.2 (s, $\text{N}=\text{P}$).

^1H NMR (C_6D_6) δ 7.63-7.54 (m, *ca.* 6H, H_{arom}), 7.40 (bd, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, H_9), 7.29-6.39 (m, *ca.* 40H, $\text{H}_{\text{arom}+3+4}$), 6.70 (H_{12} , $^3J_{\text{HH}}$ not detectable, by HSQC), 6.46 (bt, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 1H, H_{11}), 6.35 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 1H, H_{11}), 6.12 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 1H, H_2), AMX system1 (4.18 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 15.3$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 8.0$ Hz, 1H, H_{6a}), 3.69 (ABX system, dd, $^2J_{\text{HH}} = 15.3$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 11.6$ Hz, 1H, H_{6b})), AMX system2 (4.00 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 15.9$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 17.5$, 1H, H_{7a}), 6.69 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 15.9$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 38.6$, 1H, H_{7b})).

^{13}C NMR (C_6D_6) δ 191.2 (only visible in $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}$, C_8), 170.4 (s, C_1), 161.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 5.0$ Hz, C_5), 145.0 (dd, $^3J_{\text{PC}}$ *ca.* 13 Hz, $^4J_{\text{PC}}$ *ca.* 6.5 Hz, C_9), 140.2 (d, $^1J_{\text{PC}} = 123.7$ Hz, C_{13}), 133.2 (s, C_3), 132.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 9.8$ Hz, C_{12}), 127.2 (d, $^4J_{\text{PC}}$ *ca.* 6 Hz, C_{10}), 118.9 (d, $^3J_{\text{PC}} = 13.3$ Hz, C_{11}), 118.2 (d, $^4J_{\text{PC}} = 9.3$ Hz, C_4), 116.8 (s, C_2), 59.9 (s, C_7), 47.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 26.1$ Hz, C_6). At least 20 others signals in the aromatic region can be detected but not assigned.

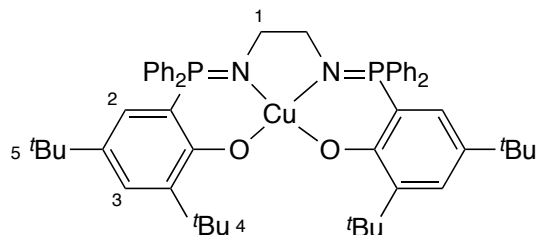
V. Fifth chapter

- General procedure ethylene oligomerisation

All catalytic reactions were carried out in a glass container placed in a magnetically stirred stainless steel autoclave (40 mL), equipped with a pressure gauge and needle valves for injections. The interior of the autoclave was protected from corrosion by a Teflon protective coating. A typical reaction was performed by introducing in the reactor under nitrogen atmosphere a suspension of the complex (8 μmol) in toluene (20 mL). After injection of the cocatalyst solution (in toluene), the reactor was immediately brought to the desired working pressure, and continuously fed with ethylene using a reserve bottle. The reaction was stopped by closing the ethylene supply and cooling down the system to -70°C . After release of residual pressure, the reaction was quenched by adding methanol (5 mL). *n*-

heptane (1.2 mL) used as internal standard was also introduced and the mixture was analyzed by quantitative GC.

• Compound $[\mathbf{L}^{\text{Psalen}}\text{Cu}]$



Formula: $\text{C}_{54}\text{H}_{64}\text{CuN}_2\text{O}_3\text{P}_2$

Molecular weight: $898.59 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Aspect: Green Solid

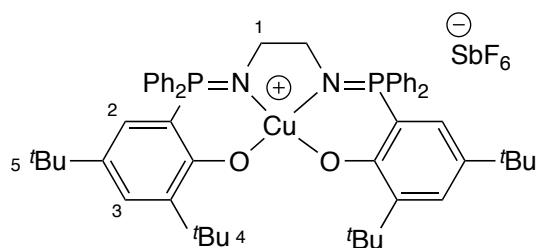
In a Schlenk flask, $[\mathbf{L}^{\text{Psalen}}\text{H}_4]\text{Br}_2$ (248.5 mg, 0.246 mmol) and KHMDS (196.7 mg, 4 equiv., 0.98 mmol) were stirred in THF (15 mL) for 30 minutes. The formation of the ligand was ascertained by *in-situ* $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ($\delta_{\text{P}} = 19.0$ ppm). Then CuBr_2 (54.9 mg, 0.246 mmol) was suspended in THF (5 mL) and added to the mixture resulting in an immediate color change to green. The mixture was refluxed (80°C) for 2 h. Then, the volatiles were evaporated under vacuum, the resulting green powder was suspended in petroleum ether (10 mL). After filtration, the solid was washed with petroleum ether (10 mL). The green solid was extracted with DCM (20 mL) resulting in a deep green. The solvent was evaporated under vacuum and the solid dried under high vacuum at 60°C for 2 hours to yield $[\mathbf{L}^{\text{Psalen}}\text{Cu}]$ (176 mg, 0.196 mmol, 80 %).

^1H NMR (CD_2Cl_2) δ 9.53 (b, 20H, H_{Ph}), 7.77 (b, 2H, $\text{H}_{2/3}$), 7.49 (b, 2H, $\text{H}_{2/3}$), 6.85 (b, 4H, H_1), 0.98 (b, 36H, H_{4+5}).

$\mu_{\text{eff}} = 1.5(1) \mu_{\text{B}}$ (by the Evans' method in CD_2Cl_2).

Anal. Calcd for $\text{C}_{54}\text{H}_{64}\text{CuN}_2\text{O}_3\text{P}_2$: C, 72.18; H, 7.18; N, 3.56. Found: C, 72.29; H, 7.30; N, 2.98.

• Compound $\mathbf{L}^{\text{Psalen}}\text{H}_2$



Formula: $\text{C}_{54}\text{H}_{64}\text{CuF}_6\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{Sb}$

Molecular weight: $1134.34 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

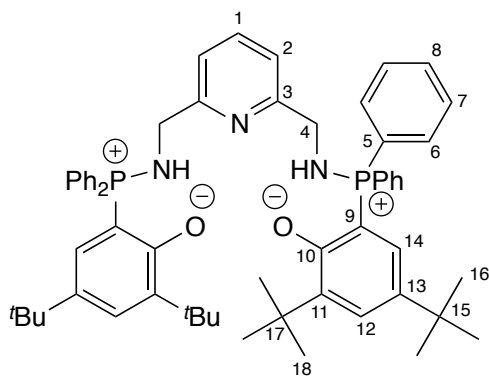
Aspect: Purple Solid

In a Schlenk flask, $[\mathbf{L}^{\text{Psalen}}\text{Cu}]$ (36.3 mg, 40 μmol) and AgSbF_6 (13.9 mg, 40 μmol) were stirred in THF (2 mL) resulting in an immediate color change to purple and the formation of metallic silver. The mixture was filtered and the volatiles were evaporated under vacuum, the resulting purple powder was dissolved in Et_2O (1 mL) and precipitated by petroleum ether (20 mL). After filtration, the solid was washed with petroleum ether (5 mL) and dried under high vacuum for 1 hours to yield $[\mathbf{L}^{\text{Psalen}}\text{Cu}]\text{SbF}_6$ (38.8 mg, 34 μmol , 85 %).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , -70°C) δ 42.2

^1H NMR (CD_2Cl_2 , -70°C) δ 8.02-7.40 (m, 20H, H_{Ph}), 7.20 (m, 2H, H_2), 6.43 (bd, $^3J_{\text{PH}} = 14.7$ Hz, 2H, H_3), 3.19 (bs, 6.85 (bs, 2H, H_{1a}), 2.53 (bs, 2H, H_{1b}), 1.37 (s, 18H, H_5), 1.37 (s, 18H, H_4).

• Compound $\mathbf{L}^{\text{PyPsalen}}\mathbf{H}_2$



Formula: $\text{C}_{59}\text{H}_{69}\text{N}_3\text{O}_3\text{P}_2$

Molecular weight: $914.15 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Aspect: Yellow solid

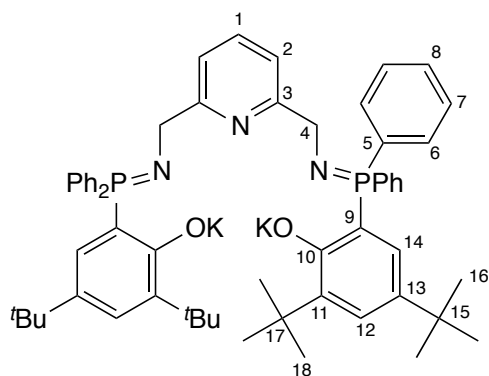
In a Schlenk flask, **8** (1.28 g, 3.28 mmol, 2 equiv.) was dissolved in Et_2O (5 mL), a solution of the diazide (310 mg, 1.64 mmol, 1 equiv.) in Et_2O (5 mL) was then added. At the early stage of the reaction, the flask was put under a nitrogen stream. Then the flask was closed and heated at 35°C for 2 hours. The solvent was then evaporated, petroleum ether (15 mL) was added, the mixture was sonicated to give a yellow powder, which was filtered off and washed with petroleum ether (7 mL). The solid was then dried under high vacuum for 2 hours to give $\mathbf{L}^{\text{PyPsalen}}\mathbf{H}_2$ as a yellow powder (2.67 g, 89 %).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ 38.1 (s).

^1H NMR (CDCl_3) δ 7.74-7.29 (m, 27H, $\text{H}_{1+3+6+7+8+12+14}$), 7.34 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.4 \text{ Hz}$, 2H, H_2), 6.38 (dd, $^2J_{\text{PH}} = 16.0 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 2.4 \text{ Hz}$, 2H, NH), 4.22 (d, $^3J_{\text{PH}} = 11.1 \text{ Hz}$, 4H, H_4), 1.45 (s, 18H, H_{16}), 1.09 (s, 18H, H_{18}).

^{13}C NMR (C_6D_6) δ 169.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.2 \text{ Hz}$, C_{10}), 160.4 (d, $^3J_{\text{PC}} = 13.4 \text{ Hz}$, C_3), 140.2 (d, $^3J_{\text{PC}} = 8.0 \text{ Hz}$, C_{11}), 137.3 (s, C_1), 135.2 (d, $^1J_{\text{PC}} = 14.8 \text{ Hz}$, C_{13}), 133.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 9.9 \text{ Hz}$, C_6), 132.1 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.8 \text{ Hz}$, C_8), 129.3 (d, $^1J_{\text{PC}} = 88.2 \text{ Hz}$, C_5), 129.0 (s, C_{12}), 128.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.8 \text{ Hz}$, C_7), 126.0 (d, $^3J_{\text{PC}} = 13.2 \text{ Hz}$, C_{14}), 119.4 (s, C_2), 102.0 (d, $^1J_{\text{PC}} = 117.0 \text{ Hz}$, C_9), 49.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.6 \text{ Hz}$, C_4), 36.0 (s, C_{17}), 34.2 (s, C_{15}), 31.7 (s, C_{16}), 29.9 (s, C_{18}). C_{13} was not observed (overlapping with C_6D_6)

• Compound $[\mathbf{L}^{\text{PyPsalen}}\mathbf{K}_2]$



Formula: $\text{C}_{59}\text{H}_{67}\text{K}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{P}_2$

Molecular weight: $990.33 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Aspect: Off-white solid

$\mathbf{L}^{\text{PyPsalen}}\mathbf{H}_2$ (93.5 mg, 0.1 mmol) and KHMDS (40.9 mg, 0.2 mmol) were stirred in benzene (3 mL) for 30 minutes resulting in a brown solution. The amount of solvent was reduced to about 1 mL and pentane (2 mL) was added. The volatiles were evaporated and the resulting grey powder was suspended in pentane (3 mL). After filtration, the solid was washed with pentane (5 mL) and dried under vacuum to yield $\mathbf{L}^{\text{Salen}}\mathbf{K}_2$ as an off-white solid (85.2 mg, 86 %).

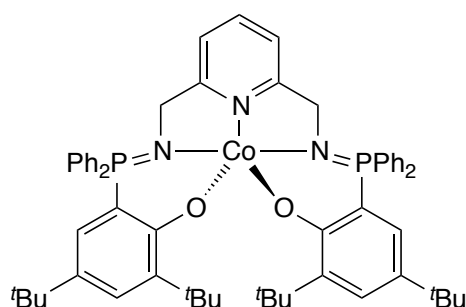
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ 27.0 (s).

^1H (CDCl_3) δ 7.88-7.53 (m, 8H, H_6), 7.14-7.02 (m, 14H, H_{7+8+12}), 7.03 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 1H, H_1), 6.83 (dd, $^3J_{\text{PH}} = 15.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 2H, H_{14}), 6.48 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 2H, H_2), 4.53 (d, $^3J_{\text{PH}} = 20.8$ Hz, 4H, H_4), 1.62 (s, 18H, H_{16}), 1.32 (s, 18H, H_{18}).

^{13}C NMR (C_6D_6) δ 173.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.6$ Hz, C_{10}), 164.8 (d, $^3J_{\text{PC}} = 13.8$ Hz, C_3), 139.3 (d, $^3J_{\text{PC}} = 8.0$ Hz, C_{11}), 137.4 (s, C_1), 135.8 (d, $^1J_{\text{PC}} = 88.5$ Hz, C_5), 132.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 8.3$ Hz, C_6), 130.4 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.7$ Hz, C_8), 129.8 (d, $^3J_{\text{PC}} = 14.0$ Hz, C_{13}), 129.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 13.0$ Hz, C_{14}), 128.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.6$ Hz, C_7), 119.5 (s, C_2), 110.0 (d, $^1J_{\text{PC}} = 113.3$ Hz, C_9), 54.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 5.0$ Hz, C_4), 35.7 (s, C_{17}), 34.2 (s, C_{15}), 32.2 (s, C_{16}), 30.3 (s, C_{18}). C_{12} was not observed (overlapping with C_6D_6)

Anal. Calcd $\text{C}_{59}\text{H}_{67}\text{K}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{P}_2$: C, 71.56; H, 6.82; N, 4.24. Found: C, 70.64; H, 6.59; N, 4.26.

• Compound [$\text{L}^{\text{PySalen}}\text{Co}$]



Formula: $\text{C}_{59}\text{H}_{67}\text{CoN}_3\text{O}_2\text{P}_2$

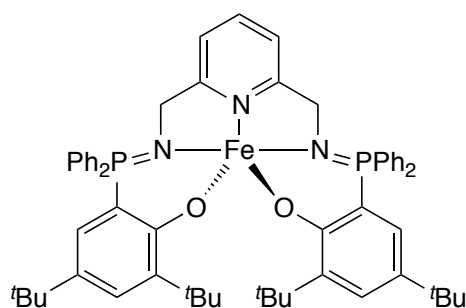
Molecular weight: $971.06 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Aspect: Pink solid

$\text{L}^{\text{Salen}}\text{H}_2$ (22.8 mg, 0.025 mmol) and KHMDS (100 mg, 0.1 mmol) were stirred in THF (5 mL) for 30 minutes resulting in a brown solution. A suspension of CoBr_2 (54.8 mg, 0.025 mmol) in THF (5 mL) was added resulting in a color change to purple. The mixture was stirred overnight at room temperature. The volatiles were evaporated and the resulting purple powder was suspended in petroleum ether (10 mL). After filtration, the solid was washed with petroleum ether (2x10 mL) and extracted with DCM (15 mL). Removal of the volatiles under vacuum leads to [$\text{L}^{\text{Salen}}\text{Co}$] as a pink solid (10.5 mg, 43 %).

Anal. Calcd $\text{C}_{59}\text{H}_{67}\text{CoN}_3\text{O}_2\text{P}_2$: C, 72.97; H, 6.95; N, 4.33. Found: C, 72.88; H, 6.82; N, 4.42.

• Compound [$\text{L}^{\text{PySalen}}\text{Fe}$]



Formula: $\text{C}_{59}\text{H}_{67}\text{FeN}_3\text{O}_2\text{P}_2$

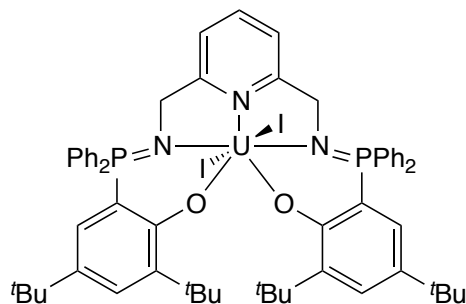
Molecular weight: $967.97 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Aspect: Red solid

$\text{L}^{\text{Salen}}\text{H}_2$ (45.8 mg, 0.05 mmol) and KHMDS (200 mg, 0.1 mmol) were stirred in THF (5 mL) for 30 minutes resulting in a brown solution. A suspension of FeBr_2 (108 mg, 0.05 mmol) in THF (5 mL) was added resulting in a color change to bloody red. The mixture was stirred overnight at room temperature. The volatiles were evaporated and the resulting red powder was suspended in petroleum ether (20 mL). This solution was cooled to -40°C for 1 hour and filtered while cold. The powder was washed with cold petroleum ether (5 mL) and extracted with DCM (10 mL). Removal of the volatiles under vacuum leads to [$\text{L}^{\text{Salen}}\text{Fe}$] (31.5 mg, 65 %).

Anal. Calcd $\text{C}_{59}\text{H}_{67}\text{FeN}_3\text{O}_2\text{P}_2$: C, 73.21; H, 6.98; N, 4.34. Found: C, 73.09; H, 7.06; N, 4.41.

• Compound [L^{PySalen}UI₂]



Formula: C₅₉H₆₇I₂N₃O₄P₂U

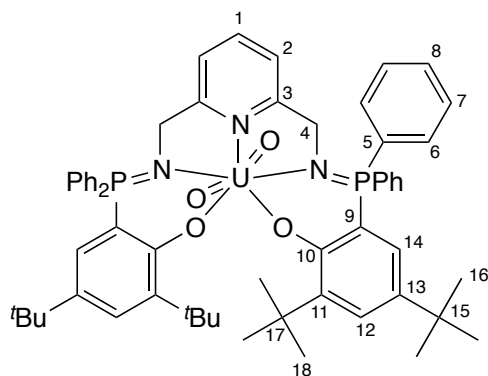
Molecular weight: 1403.97 g.mol⁻¹

Aspect: Yellow solid

In a glove box, L^{Salen}H₂ (71.8 mg, 78.5 μmol) and KHMDS (31.4 mg, 157 μmol) were stirred in benzene (3 mL) for 20 minutes resulting in a brown solution. A suspension of [UI₄(dioxane)₂] (72.4 mg, 78.5 μmol) in benzene (5 mL) was added resulting in a color change to brown. The mixture was stirred for 2 hours at room temperature. The mixture was filtered over a pad of celite which was washed with toluene (3 mL). The volatiles were evaporated and the resulting yellow powder was suspended in pentane (5 mL). After filtration, the powder was washed with pentane (5 mL) and dried under vacuum for 2 hours to yield [L^{Salen}UI₂] (103 mg, 93 %).

¹H NMR (C₆D₆) δ 39.11, 30.95, 28.06, 13.91, 12.75, 12.29, 5.75 (^tBu), 4.81, 4.44, 1.15, 0.97, - 0.20, - 9.76 (^tBu).

• Compound [L^{PySalen}UO₂]



Formula: C₅₉H₆₇N₃O₄P₂U

Molecular weight: 1182,16 g.mol⁻¹

Aspect: Orange solid

In a glove box, L^{Salen}H₂ (233.1 mg, 0.025 mmol) and KHMDS (102 mg, 0.51 mmol) were stirred in THF (12 mL) for 2 hours resulting in a brown solution. A suspension of [UO₂Cl₂(THF)₂] (123.7 mg, 0.25 mmol) in THF (4 mL) was added resulting in a color change to red. The mixture was stirred for 2 hours at room temperature. The mixture was filtered over a pad of celite and dried under vacuum. The red/orange powder was suspended in pentane (15 mL). After filtration, the solid was washed with pentane (10 mL) and finally extracted with DCM (10 mL). Removal of the volatiles under vacuum leads to [L^{Salen}UO₂] (90 %, 270.1 mg).

³¹P {¹H} NMR (CDCl₃) δ 34.3 (s).

¹H NMR (CDCl₃) δ 7.81 (dd, ³J_{PH} = 11.2 Hz, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 8H, H₆), 7.69 (t, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H, H₁), 7.59-7.38 (m, 12H, H₇₊₈), 7.48 (d, ⁴J_{HH} = 2.5 Hz, 2H, H₁₂), 7.16 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H, H₂), 6.63 (dd, ³J_{PH} = 15.1 Hz, ⁴J_{HH} = 2.5 Hz, 2H, H₁₄), 5.30 (d, ³J_{PH} = 8.5 Hz, 4H, H₄), 1.51 (s, 18H, H₁₆), 1.04 (s, 18H, H₁₈).

¹³C NMR (CDCl₃) δ 170.9 (d, ²J_{PC} = 2.1 Hz, C₁₀), 167.3 (d, ³J_{PC} = 22.2 Hz, C₃), 140.2 (d, ³J_{PC} = 7.4 Hz, C₁₁), 138.6 (s, C₁), 137.1 (d, J = 15.0 Hz, C₁₃), 133.9 (d, ²J_{PC} = 8.8 Hz, C₆), 131.5 (s, C₈), 130.3 (bd, ¹J_{PC} = 91.1 Hz, C₅), 128.7 (d, ⁴J_{PC} = 1.9 Hz, C₁₂), 128.4 (d, ³J_{PC} = 11.5 Hz, C₇), 125.5 (d, ²J_{PC} =

13.2 Hz, C₁₄), 118.1 (d, $^4J_{PC}$ = 1.4 Hz, C₂), 117.0 (s, $^1J_{PC}$ = 126.6 Hz, C₉), 56.7 (d, $^2J_{PC}$ = 2.8 Hz, C₄), 35.5 (d, $^4J_{PC}$ = 2.0 Hz, C₁₇), 33.9 (d, $^4J_{PC}$ = 1.2 Hz, C₁₅), 31.8 (s, C₁₆), 31.2 (s, C₁₈).

Elemental analysis calculated for C₅₉H₆₇N₃O₄P₂U: C, 59.94; H, 5.71; N, 3.55. Found: C, 60.41; H, 5.71; N, 3.41.

VI. X-Ray crystallography

Suitable crystals for X-Ray analysis were mounted in an inert oil onto a nylon loop and placed in a cold stream of nitrogen. Data were collected at 150 K on a Bruker Kappa APEX II diffractometer using a Mo- κ (λ =0.71069Å) X-ray source and a graphite monochromator. Reflections were indexed and scaled using the Denzo/Scalepack package.²⁴ Crystal structures were solved using SIR 97²⁵ or Superflip.²⁶ The structures were then refined using Shelxl-97 or Shelxl-2013.²⁷ Atomic scattering factors were taken from the usual tabulations. All non-hydrogen atoms were allowed to vibrate anisotropically. Otherwise stated, the hydrogen atoms were set in idealized positions with U_{iso} 1.2 or 1.5 times greater than the U_{eq} of the atom to which there are attached. When solvents molecules were difficult to model as discrete molecules or too disordered to be refined properly; the contribution of the molecule was subtracted from the observed data using the SQUEEZE procedure.²⁸ ORTEP drawings were made using ORTEP-3²⁹ for Windows or Mercury.³⁰

The author, with the precious help of the Dr. Louis Ricard in several cases, solved all the structures presented in this manuscript, except the structures of [L^{Ph}UI3], [L^{Cy}UI3] and [L^{PyPsalen}UO2] which were collected and solved by the Dr. Frank W. Heinemann at the FAU of Erlangen.

Supplementary crystallographic data can be obtained free of charge from the Cambridge Crystallographic Data Centre under the following CCDC reference numbers: 996862-996866; 1021201-1021203; 1414327-1414330; 1423768-1423775. Others crystallographic data (.res and .rtf files) can be found on the DVD attached to the manuscript or by demand at the address: tibocheisson[at]gmail.com

VII. DFT Calculations

All calculations were performed using the Gaussian 09 series of programs.³¹ The stationary points and transition states were characterized by full vibration frequencies calculations, with no imaginary frequency for minima (stationary point), and one imaginary frequency for transition states. Solvent effects were introduced through PCM single-point calculations, using standard Gaussian parameters. The PCM Gibbs energies were calculated using the correction proposed by Maseras and coworkers.³²

Optimized geometries (.log files) can be found on the DVD attached to the manuscript or by demand at the address: tibocheisson[at]gmail.com

VIII. Bibliographie

- (1) Boudjouk, P.; So, J.-H.; Ackermann, M. N.; Hawley, S. E.; Turk, B. E. In *Inorganic Syntheses*; Grimes, R. N., Ed.; John Wiley & Sons, Inc., 1992; pp 108–111.
- (2) Sobota, P.; Utko, J.; Szafert, S. *Inorg. Chem.* **1994**, *33* (23), 5203–5206.
- (3) Van Der Ent, A.; Onderdelinden, A. L.; Schunn, R. A. In *Inorganic Syntheses*; Angelici, R. J., Ed.; John Wiley & Sons, Inc., 1990; pp 90–92.
- (4) King, R. B. *Organometallic Syntheses*; Elsevier, 2013.
- (5) Knorr, M.; Pam, A.; Khatyr, A.; Strohmman, C.; Kubicki, M. M.; Rousselin, Y.; Aly, S. M.; Fortin, D.; Harvey, P. D. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (13), 5834–5844.
- (6) Gujadhur, R.; Venkataraman, D.; Kintigh, J. T. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42* (29), 4791–4793.
- (7) Byers, P. K.; Canty, A. J.; Jin, H.; Kruis, D.; Markies, B. A.; Boersma, J.; Kotten, G. V.; Hill, G. S.; Irwin, M. J.; Rendina, L. M.; Puddephatt, R. J. In *Inorganic Syntheses*; Darensbourg, R. J., Ed.; John Wiley & Sons, Inc., 1998; pp 162–172.
- (8) Hallman, P. S.; Stephenson, T. A.; Wilkinson, G. In *Inorganic Syntheses*; Parry, R. W., Ed.; John Wiley & Sons, Inc., 1970; pp 237–240.
- (9) Hallman, P. S.; McGarvey, B. R.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc. Inorg. Phys. Theor.* **1968**, 3143–3150.
- (10) Leong, C. G.; Akotsi, O. M.; Ferguson, M. J.; Bergens, S. H. *Chem. Commun.* **2003**, *6*, 750–751.
- (11) Tilley, T. D.; Boncella, J. M.; Berg, D. J.; Burns, C. J.; Andersen, R. A.; Lawless, G. A.; Edelman, M. A.; Lappert, M. F. In *Inorganic Syntheses*; Ginsberg, A. P., Ed.; John Wiley & Sons, Inc., 1990; pp 146–150.
- (12) Nief, F.; Ricard, L.; Mathey, F. *Polyhedron* **1993**, *12* (1), 19–26.
- (13) Avens, L. R.; Bott, S. G.; Clark, D. L.; Sattelberger, A. P.; Watkin, J. G.; Zwick, B. D. *Inorg. Chem.* **1994**, *33* (10), 2248–2256.
- (14) Monreal, M. J.; Thomson, R. K.; Cantat, T.; Travia, N. E.; Scott, B. L.; Kiplinger, J. L. *Organometallics* **2011**, *30* (7), 2031–2038.
- (15) Wilkerson, M. P.; Burns, C. J.; Paine, R. T.; Scott, B. L. *Inorg. Chem.* **1999**, *38* (18), 4156–4158.
- (16) Su, H.; Wu, C.; Zhu, J.; Miao, T.; Wang, D.; Xia, C.; Zhao, X.; Gong, Q.; Song, B.; Ai, H. *Dalton Trans.* **2012**, *41* (48), 14480–14483.
- (17) Abada, S.; Lecointre, A.; Elhabiri, M.; Charbonnière, L. J. *Dalton Trans.* **2010**, *39* (38), 9055–9062.
- (18) Beletskaya, I. P.; Afanasiev, V. V.; Kazankova, M. A.; Efimova, I. V. *Org. Lett.* **2003**, *5* (23), 4309–4311.
- (19) Fructos, M. R.; Belderrain, T. R.; Nicasio, M. C.; Nolan, S. P.; Kaur, H.; Díaz-Requejo, M. M.; Pérez, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (35), 10846–10847.
- (20) Thorwirth, R.; Stolle, A.; Ondruschka, B.; Wild, A.; Schubert, U. S. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (15), 4370–4372.
- (21) Yamada, Y. M. A.; Sarkar, S. M.; Uozumi, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (22), 9285–9290.
- (22) Ziessel, R.; Stroh, C. *Synthesis* **2003**, *14*, 2145–2154.
- (23) Bevilacqua, V.; King, M.; Chaumontet, M.; Nothisen, M.; Gabillet, S.; Buisson, D.; Puente, C.; Wagner, A.; Taran, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (23), 5872–5876.

- (24) Otwinowski, Z.; Minor, W. In *Methods on Enzymology*; New York: Academic Press, 1997; Vol. 276, pp 307–326.
- (25) Altomare, A.; Burla, M. C.; Camalli, M.; Cascarano, G. L.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Moliterni, A. G. G.; Polidori, G.; Spagna, R. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32* (1), 115–119.
- (26) Palatinus, L.; Chapuis, G. *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 786–790.
- (27) Sheldrick, G. M. *Acta Cryst A* **2015**, *71*, 3–8.
- (28) Spek, A. L. *Acta Cryst C* **2015**, *71*, 9–18.
- (29) Farrugia, L. J. *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30* (5), 565–565.
- (30) Macrae, C. F.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Shields, G. P.; Taylor, R.; Towler, M.; van de Streek, J. *J. Appl. Crystallogr.* **2006**, *39* (3), 453–457.
- (31) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09*; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, 2009.
- (32) Braga, A. A. C.; Ujaque, G.; Maseras, F. *Organometallics* **2006**, *25* (15), 3647–3658.